

SÉRIE A, N° 652.

N° D'ORDRE :

1395.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. Léon BLOCH.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LES ACTIONS CHIMIQUES ET L'IONISATION
PAR BARBOTAGE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 19 décembre 1910, devant la Commission d'Examen.

MM. E. BOUTY,

Président.

P. JANET,

H. LE CHATELIER,

Examineurs.

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,

Quai des Grands Augustins, 55.

1910



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41556013_0002

IE A, N° 652.

D'ORDRE :
1395.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. Léon BLOCH.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LES ACTIONS CHIMIQUES ET L'IONISATION
PAR BARBOTAGE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 19 décembre 1910, devant la Commission d'Examen.

MM. E. BOUTY, *Président.*
P. JANET, } *Examineurs.*
H. LE CHATELIER, }



PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

—
1910

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS.

	MM.	
Doyen.....	P. APPELL, Professeur.	Mécanique rationnelle.
Doyen honoraire.....	G. DARBOUX.....	Géométrie supérieure.
Professeurs honoraires.	L. TROOST.	
	CH. WOLF.	
	J. RIBAN.	
Professeurs.....	LIPPMANN.....	Physique.
	BOUTY.....	Physique.
	BOUSSINESQ.....	Physique mathématique et Calcul des probabilités.
	PICARD.....	Analyse supérieure et Algèbre sup.
	H. POINCARÉ.....	Astronomie mathématique et Mécanique céleste.
	Y. DELAGE.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. compar.
	G. BONNIER.....	Botanique.
	DASTRE.....	Physiologie.
	KÖENIGS.....	Mécanique phys. et expérimentale.
	VÉLAIN.....	Géographie physique.
	GOURSAT.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	CHATIN.....	Histologie.
	HALLER.....	Chimie organique.
	JOANNIS.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).
	JANET.....	Physique (Enseignement P. C. N.).
	WALLERANT.....	Minéralogie.
	ANDOYER.....	Astronomie physique.
	PAINLEVÉ.....	Mathématiques générales.
	HAUG.....	Géologie.
	HOUSSAY.....	Zoologie.
	H. LE CHATELIER.....	Chimie.
	GABRIEL BERTRAND...	Chimie biologique.
	M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale.
	CAULLERY.....	Zool. (Évolution des êtres organisés).
	C. CHABRIÉ.....	Chimie appliquée.
	G. URBAIN.....	Chimie.
	EMILE BOREL.....	Théorie des fonctions.
	MARCHIS.....	Aviation.
	JEAN PERRIN.....	Chimie physique.
	G. PRUVOT.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. comp.
	N.....	Applicat. de l'Analyse à la Géométrie.
	N.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
Professeurs adjoints...	PUISEUX.....	Mécanique et Astronomie.
	LEDUC.....	Physique.
	MATRUCHOT.....	Botanique.
	MICHEL.....	Minéralogie.
	HÉROUARD.....	Zoologie.
	LÉON BERTRAND.....	Géologie.
	RÉMY PERRIER.....	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
	MOLLIARD.....	Physiologie végétale.
Secrétaire.....	COTTON.....	Physique.
	D. TOMBECK.	

A

MES PARENTS.

A

MONSIEUR E. BOUTY,

MEMBRE DE L'INSTITUT,
PROFESSEUR A LA SORBONNE.

PREMIÈRE THÈSE.

RECHERCHES
SUR
LES ACTIONS CHIMIQUES
ET
L'IONISATION PAR BARBOTAGE.

INTRODUCTION.

Les exemples d'ionisation connus d'une manière certaine sont aujourd'hui assez nombreux (rayons Röntgen, radioactivité, flammes usuelles, effet photoélectrique de Hertz, barbotage, phosphore, solides incandescents, etc.). Malgré la diversité des agents ionisants, les ions produits présentent souvent des caractères communs. C'est ainsi que les ions des rayons Röntgen, les ions du radium, les ions formés par l'action de la lumière ultraviolette sur le zinc se comportent comme des agglomérations relativement petites, portant la même charge et possédant les mêmes dimensions. Nous nous conformerons à l'usage en désignant sous le nom de *petits ions* ces centres dont la charge est 4.10^{-10} unité électrostatique et dont la vitesse est voisine de $1^{cm},6$ dans un champ d'un volt par centimètre.

L'étude du phosphore, des gaz de la flamme et des gaz de l'électrolyse a fait connaître des centres chargés de dimensions beaucoup plus grosses dont la mobilité est voisine de $\frac{1}{300}$ de millimètre et dont la masse est plusieurs milliers de fois supérieure à celle des petits ions. Nous conserverons la dénomination de *gros ions* pour désigner ces centres de grandes dimensions assimilables à des poussières.

Malgré l'ignorance où nous sommes du mécanisme intime des phénomènes, nous concevons assez bien la possibilité de formation des *petits ions*. Dans le cas des rayons Röntgen, une perturbation électromagnétique de grande intensité traverse l'atome; de là des percussions capables de détacher un corpuscule. Dans le cas des rayons α ou β , c'est le choc direct d'un corps électrisé animé d'une vitesse énorme qui brise l'atome en arrachant un électron. L'action de la lumière ultraviolette est plus difficile à interpréter; mais, ici encore, il est probable que le champ électrique de l'onde lumineuse agit sur les électrons présents dans le métal et peut, sous certaines conditions, les projeter hors de celui-ci. D'une façon générale, pour tous ces phénomènes, sans pouvoir pénétrer dans le détail, nous saisissons deux points importants : d'une part, nous savons que l'énergie mise en jeu dans l'acte de l'ionisation est de nature électromagnétique; d'autre part, cet acte nous apparaît comme une *dissociation*, comme une division de l'atome en parties plus petites ne revenant aux dimensions atomiques ou à des dimensions plus grandes qu'à la suite d'attractions secondaires.

Le mécanisme de formation des *gros ions* est beaucoup plus difficile à saisir. L'idée la plus naturelle est de les regarder comme des ions qui ont été petits à l'origine et qui, par le jeu de la recombinaison, de la diffusion, de l'attraction électrostatique, finissent par s'entourer d'une gaine

de molécules assez compacte pour en faire des poussières. La présence de poussières proprement dites dans un gaz chargé de petits ions faciliterait singulièrement ces phénomènes d'*association*. Les poussières liquides seraient à cet égard aussi efficaces que les poussières solides. Mais, en dehors même de toute poussière préexistante, les ions peuvent par eux-mêmes constituer des noyaux de condensation. Comme l'électron; sitôt libéré dans un gaz, s'entoure des molécules de ce gaz pour devenir un *petit ion*, de même l'ion, par attraction des molécules d'eau, s'alourdit peu à peu et se transforme en gouttelette. Si, comme l'a fait P. Langevin, on traite cette hypothèse par le calcul, en recherchant au moyen de la Thermodynamique les conditions d'équilibre d'une gouttelette soumise à la fois à la tension capillaire et à la pression électrostatique, on arrive à cette conclusion remarquable : le rayon de la goutte allant en croissant, celle-ci passe par deux régions d'équilibre stable; l'une correspond à un rayon très petit, comparable aux dimensions moléculaires, l'autre à un rayon beaucoup plus grand, comparable à celui des gros ions. Entre ces deux régions, il existe une région instable que la goutte peut franchir, mais où elle ne peut s'arrêter (¹).

Cette théorie explique assez bien les phénomènes de condensation en présence des ions. Elle a semblé tout à fait satisfaisante tant qu'on n'a connu que les deux sortes d'ions énumérées plus haut. Mais des cas nouveaux ont été découverts où, à côté des ions gros et petits, on a signalé des ions de mobilité intermédiaire, appartenant à la région d'instabilité exclue par la théorie. Ces ions forment généralement des complexes hétérogènes, de mobilité mal définie, celle-ci variant dans de larges limites autour d'une valeur moyenne. Mais cette valeur moyenne est

(¹) Cf. E. BLOCH, Thèse, p. 115-123.

très différente à la fois de celle qui correspond aux gros ions du phosphore et de celle qui correspond aux ions des rayons Röntgen. Des faits de ce genre ont été mis en évidence par Aselmann ⁽¹⁾ dans l'ionisation par chutes d'eau. C'est un des objets essentiels du présent Mémoire de montrer que l'ionisation par barbotage conduit à la même constatation : ici encore, les ions produits sont des ions de mobilité moyenne, et la valeur de cette moyenne dépend de la nature du liquide employé. Ce résultat ne permet pas de préjuger la question de la stabilité. Les phénomènes sont trop compliqués pour qu'on puisse dès à présent tirer une conclusion. Il convient de s'en tenir au résultat expérimental et de noter que dans une atmosphère saturée de vapeur d'eau il peut exister des centres électrisés de dimensions intermédiaires entre celles des petits ions et celles des gros ions.

Le barbotage n'est pas le seul moyen dont nous disposions pour obtenir des dégagements gazeux en milieu liquide. Les actions chimiques et électrolytiques présentent une analogie évidente avec le barbotage mécanique ; il nous a paru nécessaire d'en reprendre l'étude pour voir si cette analogie s'étend aux phénomènes d'ionisation. On sait par les travaux de Enright ⁽²⁾, Townsend ⁽³⁾, E. Bloch ⁽⁴⁾, et autres, que les gaz récemment préparés possèdent une conductibilité notable et que cette conductibilité présente tous les caractères de l'ionisation. S'agit-il ici d'une ionisation proprement chimique, liée à la production ou à la destruction de composés définis ? Les ions qui se dégagent à la surface sont-ils formés dans la masse même du liquide, sont-ils libérés par l'action du courant, proviennent-ils des échanges d'électricité qui accompa-

(¹) E. ASELMANN, *Ann. der Phys.*, t. XIX, 1906, p. 983.

(²) ENRIGHT, *Phil. Mag.*, 5^e série, t. XXIX, 1890, p. 56.

(³) TOWNSEND, *Ibid.*, 5^e série, t. XLV, 1898, p. 125.

(⁴) E. BLOCH, *loc. cit.*

gnent la réaction chimique ? S'il en était ainsi, on pourrait espérer, par l'étude de l'électrolyse ou des actions chimiques par voie humide, saisir le lien entre les ions gazeux et les ions électrolytiques. Mais, suivant une hypothèse déjà émise par Kösters ⁽¹⁾, il peut se faire que les actions de barbotage jouent le rôle essentiel dans l'ionisation par voie chimique. Il faudra donc renoncer définitivement à admettre une transformation directe d'énergie chimique en travail d'ionisation. Par contre, les réactions chimiques, à cause des circonstances toutes spéciales de formation et de dégagement des bulles, nous donneront un moyen d'étudier l'ionisation par barbotage dans des conditions extrêmement différentes des conditions normales. Au lieu de nous renseigner sur les forces d'affinité chimique, elles pourront nous renseigner sur les forces capillaires, les forces de cohésion, et surtout les forces électriques régnant dans les couches de passage. On trouvera dans ce Mémoire le détail des expériences qui rendent très probable cette seconde manière de voir. Nous pensons avoir montré que l'hydrogène naissant doit toutes ses propriétés conductrices à des actions superficielles identiques au barbotage. La possibilité de supprimer toute conductibilité du gaz en recouvrant le liquide où se fait la réaction d'une couche très mince d'éther ou de benzine nous paraît à cet égard un argument important. Il convient de regarder les cas d'ionisation de ce genre ainsi que le barbotage usuel comme des modalités d'un cas plus général, la rupture des surfaces liquides par action mécanique.

Puisque la réaction chimique *par voie humide* n'est pas par elle-même cause d'ionisation, que faut-il penser des réactions chimiques *par voie sèche* où nous ne pouvons plus, pour rendre compte de l'ionisation, invoquer

(1) KÖSTERS, *Ann. der Phys.*, t. LXIX, 1899, p. 12.

les effets de barbotage? Le cas du phosphore, le cas des flammes nous apprennent que certaines transformations chimiques sont accompagnées d'ionisation. Est-ce là un phénomène de caractère général, et quel est alors son lien avec l'action chimique? Nous touchons ici à un domaine extrêmement vaste, celui du mécanisme des combinaisons chimiques. Dans ce domaine, les théories électroniques ont déjà suscité des hypothèses fécondes ⁽¹⁾. Il serait très désirable d'en obtenir confirmation par une voie purement expérimentale. Si l'étude des réactions chimiques nous mettait régulièrement en présence de phénomènes d'ionisation, ce serait peut-être un moyen d'établir la synthèse électrique de l'atome.

Dans l'espoir d'obtenir quelque éclaircissement sur ce point, nous avons abordé l'étude d'un certain nombre de réactions chimiques. Notre objet était de rechercher si elles étaient accompagnées d'ionisation, enfin de voir s'il serait possible d'établir un lien entre cette ionisation et la nature de la réaction qui lui donne naissance. Notre point de départ a été le cas du phosphore. Il nous est apparu que ce cas met en œuvre, côte à côte et dans le même tube, deux actes d'oxydation différents, l'un entièrement exempt, l'autre accompagné d'ionisation. Il fallait rechercher si cette différence se retrouve ailleurs. Nous nous trouvions ici en présence d'une idée généralement répandue et à laquelle il a été donné corps par l'emploi d'expressions comme celles-ci : *électrisation par action chimique* ⁽²⁾, *effet de réaction chimique* ⁽³⁾. L'hypothèse d'une conductibilité corrélative de toute rupture d'équilibre chimique n'avait rien d'in vraisemblable *a priori*. D'autre part, pendant le cours même de

⁽¹⁾ J.-J. THOMSON, *Electricity and Matter*, Chap. V.

⁽²⁾ J.-J. THOMSON, *Conduction of Electricity through Gases*, 2^e édit., p. 400.

⁽³⁾ HABER et JUST, *Ann. der Phys.*, t. XXX, 1909, p. 415.

ces recherches, divers résultats ont été publiés, tendant à présenter l'ionisation par voie chimique comme un phénomène de caractère général. L'extrême importance de cette question pour la théorie électronique de la matière nous a déterminé à faire l'étude d'un certain nombre de cas typiques. Au lieu d'envisager le plus grand nombre possible de réactions, nous avons préféré nous limiter à quelques exemples nets et les étudier d'une façon rigoureuse (oxydation, dissociation, décomposition). Le résultat de ces expériences a été opposé à nos prévisions. Dans aucune des réactions chimiques dont nous avons fait l'étude (et parmi celles-ci il en figure de très vives), nous n'avons pu constater trace d'ionisation. Si l'on évite les phénomènes de convection et d'incandescence, on peut produire par voie sèche une grande quantité de réactions donnant lieu à des gaz parfaitement isolants. Ce résultat négatif est digne de remarque. Nos expériences n'autorisent à l'affirmer que pour les cas examinés par nous, mais la discussion des expériences publiées par ailleurs permet de croire qu'il est général. S'il en est ainsi, il faudra tenir compte de ce fait dans tout essai d'explication des affinités chimiques.

Du moment que les réactions chimiques, tant par voie sèche que par voie humide, ne donnent par elles-mêmes aucune ionisation, la question se pose nécessairement de savoir d'où vient l'ionisation des *flammes*. Les flammes sont le siège d'une réaction vive pendant laquelle des molécules se forment ou se détruisent, et, jusqu'ici, il semble qu'on ait admis implicitement que les ions de la flamme tiennent leur charge des échanges d'électricité opérés pendant la combustion. L'émission lumineuse qui accompagne la flamme est l'indice certain des vibrations électriques dont elle est le siège. Les électrons présents dans la flamme peuvent être libérés durant la combustion et engendrer de petits ions par choc contre les molécules

gazeuses. Les petits ions donneraient de gros ions par le mécanisme de condensation indiqué plus haut. Les ions de la flamme démontreraient alors par leur seule présence la nature électrique de l'affinité chimique.

Cette explication si simple ne peut être admise. Nous avons démontré, au cours de ce travail, qu'à côté des flammes conductrices, seules connues jusqu'ici, il existe des *flammes isolantes* qui ne sont le siège d'aucune ionisation. Ce résultat doit être nettement distingué des résultats d'ordre tout différent obtenus par ailleurs. On a montré ⁽¹⁾ que les gaz de la flamme peuvent être dépourvus de conductibilité permanente (gros ions) quand la vapeur d'eau ne figure pas parmi les produits de combustion (cas de l'oxyde de carbone). Plus récemment cette propriété a été observée sur certaines flammes hydrogénées ⁽²⁾. Dans tous ces cas, il continue à se former des petits ions qui conservent à la flamme la propriété de décharger l'électroscope. Nous avons au contraire rencontré des cas de combustion vive ou lente, accompagnée de luminescence, *sans aucune trace d'ionisation* : c'est le cas de la flamme du soufre et de diverses flammes de phosphorescence. Ces cas sont instructifs en ce qu'ils font voir la possibilité d'une réaction vive, avec mise en vibration des résonateurs atomiques, sans aucune diffusion de charges électriques dans le milieu. Ils nous montrent que luminescence, oxydation et ionisation sont trois processus qui peuvent exister indépendamment l'un de l'autre. Ils indiquent que l'ionisation des flammes usuelles n'est ni un effet chimique ni un effet de température.

Après avoir établi, même dans le cas extrême où la combinaison se fait avec flamme, que l'ionisation n'est jamais d'origine proprement chimique, nous avons repris,

⁽¹⁾ M. DE BROGLIE, *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XVI, 1909, p. 6.

⁽²⁾ M. DE BROGLIE, *Comptes rendus*, juillet 1910.

en nous plaçant à un point de vue totalement différent, l'étude des dégagements chimiques en milieu liquide. Nous nous sommes efforcé de montrer que ces dégagements se rapprochent du barbotage non seulement par la nature des ions formés, mais aussi par les circonstances de cette formation. Dans les deux cas la rupture des surfaces liquides ne va jamais sans une sorte de pulvérisation. Cette pulvérisation, qui nous avait semblé d'abord une manifestation accessoire, nous est apparue peu à peu comme le trait essentiel du phénomène. En cherchant à l'étudier pour elle-même, nous avons abouti à ce résultat très net : la pulvérisation des liquides donne lieu à des effets d'ionisation tout à fait comparables à ceux du barbotage ; les liquides actifs ou inactifs par barbotage sont aussi actifs ou inactifs par pulvérisation. Il ressort de là avec une grande vraisemblance que le mécanisme de l'ionisation par barbotage réside dans une pulvérisation des couches superficielles.

On arrive à un résultat tout à fait semblable en étudiant ce qui se passe dans les dégagements gazeux par voie humide. L'examen attentif des particules liquides pulvérisées dans ces dégagements nous a permis de compléter ce qu'on savait sur les ions créés par barbotage. A côté des ions ou centres chargés qui accompagnent le départ des bulles, il se forme en quantité beaucoup plus grande des particules ou centres neutres résultant d'une pulvérisation superficielle. Ces centres neutres, entièrement différents de ceux qui ont été signalés jusqu'ici, peuvent se transformer dans certaines conditions en centres chargés, et nous avons profité de cette circonstance pour déterminer leur nombre et leurs dimensions. Il se soulève ici de difficiles problèmes que seules des recherches ultérieures arriveront à élucider, mais dont la solution pourra jeter quelque jour sur les notions fondamentales de l'Électrostatique. Si nos observations gardent un caractère

fragmentaire, il convient de noter qu'elles se rapportent à un sujet où sont impliquées les questions les plus complexes de la Capillarité, de l'Électrocapillarité et de l'Électricité de contact.

Voici l'ordre que nous avons suivi dans notre exposé :

Première Partie. — Les sections 1 à 8 sont consacrées à l'ionisation par *barbotage* à travers l'eau distillée et les solutions aqueuses (historique, courbes de saturation, mesure des mobilités, variation des mobilités avec la composition chimique des liqueurs).

Deuxième Partie. — Les sections 1 à 5 concernent l'ionisation par le *phosphore*, l'étude de la *phosphorescence* du soufre, de l'arsenic et de certains composés organiques. On trouvera dans les sections 2 et 3 quelques résultats purement chimiques au sujet de la formation de l'anhydride arsénique et de l'ozone.

Troisième Partie. — Dans les sections A à I sont résumées nos expériences sur les *réactions chimiques par voie sèche* (formation de l'anhydride sulfurique, de l'hydrogène sulfuré, dissociation de l'hydrogène arsénié, action du chlore sur l'arsenic, de l'oxygène sur le bioxyde d'azote, du gaz chlorhydrique sur le zinc, etc.).

Quatrième Partie. — Les sections 1 à 7 sont relatives aux *réactions chimiques par voie humide*. Nous nous sommes limité ici à l'action de l'acide chlorhydrique, sur le zinc. On y trouvera la description des expériences faites sur des liquides superposés et la comparaison avec le barbotage.

Cinquième Partie. — Nous avons étudié, dans cette Partie, la *pulvérisation* de différents liquides au moyen de l'appareil de Gouy.

Sixième Partie. — Dans les sections 1 à 13, nous

revenons aux réactions chimiques, et nous indiquons quelques faits importants touchant les *centres neutres* et les *centres chargés* produits dans ces réactions.

La partie de ce travail qui concerne le phosphore a été faite en collaboration avec E. Bloch ⁽¹⁾.

PREMIÈRE PARTIE.

IONISATION PAR BARBOTAGE.

1. — Historique.

Le phénomène de l'électrisation par barbotage a été découvert par Lord Kelvin, Mac Lean et Galt en 1894 ⁽²⁾, et ces savants l'ont immédiatement rapproché du phénomène signalé par Lenard deux ans auparavant, l'électrisation par chute d'eau. Depuis cette époque, les deux phénomènes ont été généralement considérés comme complémentaires : le barbotage de l'air à travers l'eau et le barbotage de l'eau à travers l'air sont deux opérations analogues, dont les effets doivent être connexes.

Nous verrons plus loin ⁽³⁾ ce qu'il faut penser de ce rapprochement et s'il ne convient pas de faire un pas de plus, de regarder l'ionisation par barbotage et l'ionisation par chute d'eau comme identiques dans le fond. Pour le moment, nous limiterons notre historique à la question stricte du barbotage, c'est-à-dire aux phénomènes élec-

⁽¹⁾ Voir L. et E. BLOCH, *Ionisation par le phosphore et phosphorescence* (*Comptes rendus*, t. CXLVII, 1908, p. 842. — *Le Radium*, 1908).

⁽²⁾ Lord KELVIN, MAC LEAN et GALT, *Proceed. Roy. Soc.*, t. LVII, 1895, p. 335.

⁽³⁾ P. 154 et 166.

triques corrélatifs d'un dégagement gazeux en milieu liquide. Nous rappellerons plus loin les recherches sur le gaz de l'électrolyse et les gaz préparés par voie chimique. On verra, à ce moment, le lien qui existe entre ces questions (1).

Le travail de Lord Kelvin a déjà mis en évidence les traits distinctifs du phénomène. Pour qu'il y ait électrisation, il faut qu'il y ait barbotage, c'est-à-dire rupture des surfaces liquides : le simple passage de l'air sur de la ponce mouillée ne donne rien. Le signe de l'électrisation que prend le récipient isolé où barbote le gaz dépend essentiellement de la nature chimique du liquide. Ce signe est très sensible aux impuretés, et par suite très variable si l'on opère sans précaution. L'eau distillée, l'eau de source, l'eau chargée de gaz carbonique donnent des résultats très différents. Les impuretés acides ou salines agissent à très faible dose, généralement pour diminuer l'électrisation (sulfate de zinc, acide chlorhydrique, chlorure de calcium, sulfate de cuivre, etc.). Les liquides organiques se comportent d'une façon variable : une solution de phénol ne diminue pas l'électrisation de l'eau, l'alcool la diminue un peu, la benzine la diminue beaucoup, et l'huile de vaseline la supprime pratiquement d'une façon complète. La nature du gaz qui barbote (oxygène, hydrogène, gaz carbonique) influe sur le dégagement d'électricité et même sur le signe de l'électrisation. Les gaz qui ont barboté emportent une charge électrique qui se manifeste par influence lorsqu'on souffle de l'air frais. Cette propriété de transporter une charge persiste dans le gaz une ou deux minutes après arrêt du barbotage.

Kösters (2), en 1899, a repris l'étude de l'électrisation par barbotage, principalement pour la comparer à l'élec-

(1) P. 167.

(2) KÖSTERS, *Ann. der Phys.*, loc. cit., 1899.

trisation des gaz fraîchement préparés par électrolyse (dont Townsend venait de faire l'objet d'un Mémoire important). Kösters estime que le barbotage joue le rôle essentiel dans les effets d'électrolyse : les signes de la charge électrique sont généralement identiques, quand le liquide et le gaz sont les mêmes. Il est vrai qu'il n'y a pas de proportionnalité dans la grandeur des charges mises en jeu ; que le signe des charges peut s'inverser dans un cas sans s'inverser dans l'autre ; enfin l'influence de la température, observée par Townsend dans le cas de l'électrolyse, est douteuse dans le cas du barbotage. Par contre, le rôle des impuretés est prépondérant dans les deux cas. En versant une couche d'alcool coloré en rouge à la surface d'un bain électrolytique, on change, au moins pendant quelques instants, le signe de l'électrisation. D'ailleurs, la charge des ions électrolytiques (ions électropositifs ou électronégatifs) est souvent opposée à celle du gaz naissant, de sorte qu'il est difficile d'attribuer l'électrisation de ce gaz à la présence d'ions arrachés à la masse du liquide. Kösters a fait l'observation intéressante que l'électrisation par barbotage est augmentée très notablement quand le gaz qui barbote contient des poussières (nuages présents dans l'hydrogène naissant, poussières liquides obtenues par pulvérisation, centres émis par un fil métallique chauffé). La charge propre de ces particules ne suffit pas à expliquer leur activité.

L'électrisation par barbotage dépend beaucoup des conditions mécaniques où se fait le barbotage. Pochettino et Sella⁽¹⁾ ont observé des effets notables avec une soufflerie à air ; quand l'air est insufflé au moyen d'une poire, les effets sont nuls.

K. Wolff⁽²⁾ a étudié en détail l'influence exercée par

(¹) POCHETTINO et SELLA, *Rend. Lincei*, t. IX, 1900, p. 3.

(²) K. WOLFF, *Diss.*, Kiel, 1903.

l'orifice de barbotage (diamètre, hauteur de tube immergée, nature du tube, etc.). Lorsqu'on cherche à accroître les effets, on constate qu'il existe une hauteur d'immersion optimum, variable avec le diamètre du tube, mais indépendante de la température.

U. Piva ⁽¹⁾ a fait voir que la pression de barbotage modifie beaucoup les phénomènes. En augmentant la pression de barbotage, on passe du signe + au signe — avec des solutions de chlorhydrate de quinine, de sulfate de quinine, d'acide chlorhydrique, de bromure de sodium, de tartrate de sodium; l'inversion n'a pu être atteinte avec l'esculine ou l'acide acétique.

Pacini ⁽²⁾ a étudié systématiquement l'effet exercé sur le barbotage dans l'eau par différentes impuretés organiques. Les colorants acides, ajoutés en quantité assez faible, arrivent à inverser le signe de la charge de l'eau pure; les colorants basiques ne donnent pas cette inversion.

Quand les effets de barbotage sont très faibles, ils deviennent difficiles à distinguer des effets parasites dus à la radioactivité. C'est ainsi que J.-J. Thomson ⁽³⁾ et Himstedt ⁽⁴⁾ ont pu mettre en évidence par barbotage dans l'eau l'émanation radioactive qui s'y trouve dissoute. On doit aussi à ce dernier auteur une observation importante : l'air qui a barboté à travers l'eau peut décharger les conducteurs électrisés, quel que soit le signe de leur charge. Cette observation est la première qui ait permis de rapprocher les effets de barbotage des phénomènes d'ionisation.

Les principaux résultats qui vont être établis au sujet de l'ionisation par barbotage ont été énoncés dans une Note à l'Académie des Sciences du 1^{er} juillet 1907.

(1) U. PIVA, *Atti Acad. Lincei*, t. XIII, 1904, p. 19.

(2) PACINI, *Atti Lincei*, t. XIII, 1904, p. 559.

(3) J.-J. THOMSON, *Phil. Mag.*, t. IV, 1902, p. 352.

(4) HIMSTEDT, *Ann. der Phys.*, t. XII, 1903, p. 107.

Depuis cette date, la question a été reprise par M. de Broglie (¹), qui a examiné un certain nombre de solutions salines aqueuses, les solutions aqueuses d'alcool et d'éther, et beaucoup de liquides organiques. Parmi ces derniers, il y a une distinction à faire. Les uns, comme l'alcool éthylique, l'alcool méthylique, l'éther, l'acétone, l'aldéhyde, sont *actifs*, c'est-à-dire rendent les gaz conducteurs par barbotage. D'autres, ainsi que l'avait observé Lord Kelvin, ne donnent au barbotage que des effets insensibles. Le type de ces liquides *inactifs* est la benzine. Se comportent comme la benzine : l'éther de pétrole, l'essence de térébenthine, l'huile de vaseline, le xylène, le toluène, la glycérine et l'air liquide. M. de Broglie a fait voir que les liquides neutres au barbotage se distinguent des liquides actifs par une autre propriété. Les gaz qui ont barboté dans la benzine entraînent des poussières liquides, elles-mêmes neutres, mais susceptibles de se charger par diffusion lorsqu'on les mélange à de petits ions; elles deviennent alors de gros ions. Au contraire, l'eau et les liquides actifs ne fournissent que des centres chargés. L'air qui a barboté à travers l'eau perd une grande partie de sa conductibilité en présence du radium par suite d'un mécanisme de recombinaison. Il ne contient pas de centres neutres.

Nous verrons, dans la dernière Partie de ce travail, le degré de généralité qu'il convient d'accorder à ces résultats. Avant d'entrer dans la description des expériences, indiquons l'état de la question du barbotage au moment où nous en avons entrepris l'étude. Les deux questions essentielles qui se posaient étaient les suivantes :

1° L'électrisation par barbotage est-elle analogue à l'électrisation par frottement? le gaz qui sort du barboteur est-il semblable à un conducteur chargé? ou s'agit-il d'une

(¹) M. DE BROGLIE, *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XVI, 1909, p. 6.

ionisation proprement dite, c'est-à-dire d'un transport d'électricité des deux signes par l'intermédiaire de véhicules emportés par le gaz? Cette dernière alternative était rendue probable, du fait qu'elle s'était trouvée vérifiée dans les phénomènes de chutes d'eau (Aselmann, Kæhler).

2° S'il s'agit d'ionisation, quelle est la nature des ions produits? Sont-ils comparables aux ions des rayons Röntgen, aux ions du radium, de la lumière ultraviolette? Doit-on, comme cela paraît plus naturel, s'attendre à retrouver ici les gros ions présents dans les gaz de la flamme complètement refroidis ou dans les produits d'oxydation du phosphore? La nature des ions est-elle modifiée par la nature du liquide où ils prennent naissance? Des mesures de mobilités aussi complètes que possible peuvent seules nous renseigner sur ces questions.

2. — Dispositif expérimental.

Le montage employé (*fig. 1*) est le montage électrométrique, aujourd'hui classique dans ce genre de

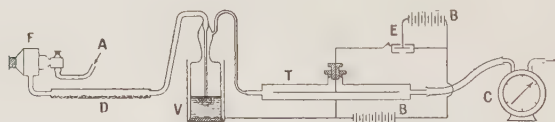


Fig. 1. — Barbotage : Schéma du montage.

A, air comprimé; F, détendeur Fournier; D, tube filtrant et desséchant; V, barboteur Villiers; T, tube à saturation; E, électromètre; C, compteur à gaz; B, B, boîtes d'accumulateurs.

recherches, et qu'il nous semble inutile de décrire en détail. Nous indiquerons seulement les particularités suivantes :

L'électromètre est un électromètre Curie, isolé à l'ébonite, muni d'un miroir dont la distance focale est voisine de 4^m. La sensibilité atteint 1750 divisions par volt.

Pour réduire la sensibilité, on se sert d'un *shunt*, constitué par une capacité réglable. Celle-ci consiste en deux séries de 10 lames métalliques chacune, séparées par des lames d'ébonite de 1^{mm} d'épaisseur : l'une des séries de lames est fixe, l'autre peut se mouvoir par le jeu d'une manivelle à vis.

Les condensateurs cylindriques destinés aux mesures (tubes à saturation, tubes à mobilités) sont isolés à l'ébonite et munis d'anneaux de garde. Pour la bonne protection des isolants contre l'humidité et les poussières, la disposition des bouchons d'ébonite qui supportent les

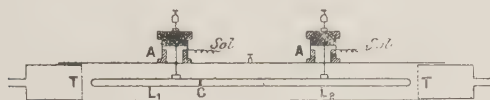


Fig. 2. — Schéma d'un condensateur cylindrique à deux électrodes.

L_1 , électrode centrale; L_2 , électrode centrale; C, coupure isolante; A, A, anneaux de garde; T, T, toiles métalliques.

électrodes centrales est celle qui est indiquée sur la figure (*fig. 2*).

Les mêmes condensateurs peuvent servir de cylindres de Faraday, lorsqu'il s'agit de mesurer la charge totale transportée par un courant gazeux. Il suffit de relier entre elles et à l'électromètre les deux armatures, après avoir introduit à l'extrémité du tube un tampon de coton suffisant pour arrêter toutes les charges. Naturellement, l'appareil dans son ensemble doit alors, pour être protégé électrostatiquement, se trouver dans une enveloppe mise au sol.

Le courant gazeux qui sert au barbotage peut être produit de bien des manières. Avec une trompe à eau, même de fort débit, on obtient des effets relativement faibles. Beaucoup des expériences décrites plus loin ont

été faites avec une soufflerie à pied, quelques-unes avec un soufflet à main ou encore avec l'air d'un gazomètre de 60^l chargé de masses de plomb. Mais les résultats les plus réguliers ont été obtenus lorsque nous avons pu disposer d'une canalisation d'air comprimé sous 5^{kg} de pression.

L'air sortant de la canalisation traverse un détendeur-régulateur Fournier. Cet appareil se compose de deux chambres successives, ne différant que par les dimensions, et qui au point de vue de la régulation se complètent l'une l'autre. Chacune d'elles contient une membrane élastique (caoutchouc, métal très mince) dont le déplacement entraîne une bille de bronze, laquelle s'applique sur l'orifice de sortie du gaz. Le mouvement de la membrane est entravé par un ressort antagoniste réglable de l'extérieur au moyen d'un fort bouchon à vis. Sitôt que la pression à la sortie de l'appareil dépasse la valeur pour laquelle on a réglé le ressort, la bille vient obturer l'orifice de dégagement et le débit cesse; la pression sur la membrane diminue alors instantanément, l'orifice redevient libre et le gaz s'échappe. Le fonctionnement de l'appareil est donc intermittent. En pratique, il donne une régulation parfaite entre des limites de débit extrêmement étendues.

À la sortie du détendeur, le gaz est filtré sur un tampon de coton de verre ou de coton ordinaire. Ce tampon de coton est absolument indispensable surtout lorsqu'on opère à fort débit, car, ainsi qu'on sait, l'air qui sort de la canalisation d'air comprimé, ou l'oxygène, l'hydrogène, le Gaz carbonique qui sortent d'une bouteille sous pression sont généralement conducteurs (1). Cette ionisation spontanée, due à la détente des gaz, semble liée à la présence de l'humidité. Il convient de la supprimer si

(1) Voir L. BLOCH, *Comptes rendus*, t. CXLIII, 1906, p. 1226.

l'on veut étudier l'effet du barbotage sans action parasite ⁽¹⁾.

Lorsqu'on a besoin d'opérer sur des gaz secs, on place avant le flacon barboteur une longue colonne d'anhydride phosphorique contenue dans un tube de verre de 1^m,30.

Les flacons où se fait le barbotage ont été de différents types (flacons de verre, récipients métalliques). La forme de l'orifice d'amenée du gaz a varié également (tubes capillaires, tubes larges, faisceaux de tubes associés). Le flacon barboteur qui a servi aux expériences définitives est le barboteur Villiers (*fig. 2*). Dans cet appareil, l'arrivée du gaz se fait par dix trous extrêmement fins percés dans la paroi épaissie d'une boule de verre ayant 1^{cm} ou 2^{cm} de diamètre. Les trous eux-mêmes ont quelques centièmes de millimètre de large; ils sont obtenus par soudure de fils minces de platine dans le verre et destruction ultérieure du fil soudé. L'avantage de cet appareil est d'être entièrement en verre, fermé par un rodage, et de donner un barbotage suffisamment régulier. Grâce à la petitesse des orifices d'amenée de l'air, les bulles produites sont un peu moins grosses que dans un barboteur ordinaire. D'ailleurs, l'expérience a montré rapidement qu'il n'y a aucune différence de nature entre les effets observés sur les diverses sortes d'appareils.

Les gaz du barbotage, au sortir du flacon, sont envoyés directement dans le condensateur de mesure (ou dans le cylindre de Faraday). Il y a intérêt, pour éviter les pertes par diffusion et recombinaison, à employer des raccords aussi courts et aussi larges que possible. L'ajutage de sortie lui-même doit être large, et disposé de façon que les gouttelettes entraînées ne l'obstruent pas, ce qui donnerait lieu à un phénomène parasite. Dans un flacon

(1) Lorsqu'on se sert de la soufflerie, le tampon de coton sert à retenir en grande partie les poussières présentes dans l'air de la salle.

barboteur ordinaire un ajutage en forme d'U convient assez bien. Avec le barboteur Villiers, l'obstruction du tube de dégagement ne se produit pas.

A la sortie du condensateur de mesure, qu'il convient de rendre aussi étanche que possible, les gaz traversent un compteur à gaz permettant de connaître le débit. Nous nous sommes servi de deux compteurs à gaz, un compteur Brundt et Brillié du type ordinaire et un compteur Junkers à large cadran. L'avantage de ce dernier est qu'il permet une précision de lecture plus grande, et, de plus, il est facile de l'observer à distance en même temps qu'on procède aux mesures électrométriques. Les deux compteurs ont été étalonnés au moyen d'un très grand vase de Mariotte jaugé préalablement à l'aide d'un flacon de 5^l. Leur graduation a été reconnue correcte. Le compteur Brundt donne directement le débit en litres à l'heure par observation d'une minute. Le compteur Junkers fait un tour pour un débit de 3^l : le cadran est divisé en dixièmes de litre, et l'on estime aisément le dixième de division. Très souvent, on a employé les deux compteurs à la fois, lorsque, outre le débit de barbotage, on avait à connaître un débit gazeux auxiliaire (courant d'air servant à entraîner les ions, courant gazeux destiné à protéger les isolants, voir ci-dessous p. 39, etc.).

3. — Premières observations.

Les premières expériences que nous avons entreprises ont eu pour objet de vérifier que l'air s'électrise par barbotage et que le flacon barboteur acquiert une charge égale et opposée.

Nous avons employé à cet effet des tubes à saturation renfermant des tampons de coton et pouvant de ce fait jouer le rôle de cylindres de Faraday. Il était essentiel de voir avant tout si les charges dues au barbotage peuvent

être ainsi interceptées, ou si, comme les ions de la flamme et les ions du phosphore, elles traversent des tampons de coton relativement longs. A cet effet, on a placé entre le barboteur et le condensateur de mesure un tube doublement coudé renfermant un tampon de coton de verre moyennement tassé sur une longueur de 10^{cm} environ. Ce tube peut être remplacé par un tube identique dépourvu de coton. La comparaison a donné un résultat très net : sans tampon on peut avoir des effets énormes, principalement avec l'oxygène comprimé; avec tampon les effets sont réduits à zéro. Un tampon long de 4^{cm} ne laisse passer que des charges infimes. Le contraste existe aussi, quoique un peu moins marqué, lorsqu'on remplace l'eau par une solution d'acide sulfurique.

En se servant d'un barboteur à eau placé dans une boîte de fer-blanc (faisant office de cylindre de Faraday), on décèle sans difficulté la charge *positive* produite par barbotage. En envoyant les gaz dans un condensateur cylindrique (faisant office, lui aussi, de cylindre de Faraday), on observe une charge de signe opposé; mais tout d'abord cette charge s'est trouvée beaucoup plus faible que la charge positive correspondante. Nous n'avons pas tardé à découvrir la cause de cette anomalie. Les deux cylindres étaient réunis par un raccord de caoutchouc, et une partie notable de la charge du gaz demeurait fixée sur le caoutchouc. Barus a signalé déjà la facilité avec laquelle certains ions diffusent vers une paroi de caoutchouc, et nous avons eu l'occasion d'observer sur les ions du radium un phénomène analogue. Si, comme la suite le démontrera, le barbotage dans l'eau distillée donne lieu à des ions relativement mobiles, il convient d'éviter autant que possible le passage des gaz à travers des tubes de caoutchouc.

Tenant compte de cette remarque, nous avons construit un appareil où le second cylindre de Faraday est situé

verticalement au-dessus du premier, la séparation se faisant seulement par une large bague d'ébonite (*fig. 3*). Dans ces conditions les deux charges observées sont sensiblement égales et opposées, il n'y a pas de pertes par

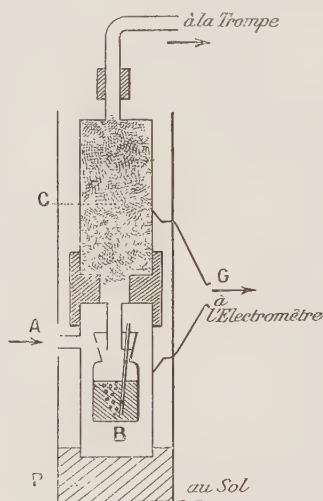


Fig. 3. — Double cylindre de Faraday.

A, appel d'air filtré; B, barboteur; G, godets à connexion;
C, tampon de coton; P, paraffine.

diffusion. C'est ce qui résulte du Tableau suivant, où les nombres des colonnes II et III indiquent le temps en secondes mis par le spot de l'électromètre pour parcourir 100 divisions.

I.	II.	III.
Débit.	Eau (charge positive).	Air (charge négative).
Fort.....	26	27
Faible.....	45	47

Les deux cylindres réunis simultanément à l'électromètre donnent sensiblement zéro.

Une autre particularité qui mérite d'être signalée est la

suivante. Lorsqu'on procède, dans des conditions en apparence identiques, à des lectures successives, il existe des différences systématiques entre les premières lectures et celles qui suivent. Parfois le liquide semble présenter un effet de *fatigue*, analogue à celui qui a été observé dans les phénomènes photoélectriques. Plus souvent on constate un effet inverse, c'est-à-dire un accroissement de courant au cours des premières minutes. Voici un exemple de ce genre :

Aspiration à la trompe. — Barboteur à 8 tubes.

	Déviation de 100 divisions.						
Le 16 décembre.....	50	45	44	43	35	38,5	38,5
Après arrêt d'une mi- nute.....	46	43	41	42			
Arrêt de 2 heures.....	62	49	46	49	46		
Le 17 décembre.....	59	51,5	51	50	49		
Le 18 décembre.....	60	54	54,5				

Ces observations sont conformes à celles de Kösters. L'effet doit sans doute être rapproché du fait que l'eau chargée de gaz par barbotage se comporte autrement que l'eau abandonnée quelque temps à elle-même. On a là un premier exemple de la sensibilité remarquable des phénomènes de barbotage aux traces d'impuretés. Peut-être faut-il faire intervenir aussi le changement de température produit par l'évaporation. Quoi qu'il en soit, pour des mesures précises, il conviendra d'opérer sans interrompre le courant gazeux et d'attendre qu'il se soit établi un régime de barbotage vraiment permanent.

Lorsqu'on veut accroître l'intensité des effets, le facteur le plus efficace est la pression. Conformément aux observations antérieures, nous avons trouvé que l'électrisation augmente plus vite que la pression sous laquelle se fait le barbotage. C'est ce qu'il est facile d'établir en mettant un manomètre à air libre en dérivation sur l'orifice

de barbotage. Nous ne nous arrêterons pas sur ce sujet, qui a été spécialement étudié par Wolff ⁽¹⁾ et d'autres. Disons seulement que les effets n'augmentent pas beaucoup si l'on augmente le débit sans augmenter la pression. C'est surtout le travail mécanique dépensé dans le barbotage qui paraît favoriser le dégagement d'électricité.

De plus, pour que l'électrisation ait lieu, il est nécessaire qu'il y ait rupture de la surface. Il ne suffit pas que l'air soit amené violemment au-dessus de l'eau, de façon à y susciter des déformations. Ceci ne veut pas dire que la pointe du barboteur doive nécessairement être immergée; on obtient des effets tout aussi intenses en maintenant la pointe hors du liquide, mais en employant des pressions assez fortes pour que le courant d'air pénétre dans l'eau et en ressorte sous forme de bulles. En d'autres termes, le barbotage doit être effectif. L'augmentation ou la diminution des surfaces ne donne rien par elle-même. Les expériences qui ont fourni des résultats contraires dans cet ordre d'idées [Holmgren ⁽²⁾, Reboul ⁽³⁾] ne paraissent pas à l'abri de toute objection (pulvérisation, arrachements de surfaces). En tous cas, il nous a été impossible d'observer aucun effet à l'électromètre sans rupture mécanique; le seul jeu des variations de surface ne semble pas susceptible de rendre un gaz conducteur. Une observation déjà ancienne vient à l'appui de cette manière de voir: des liquides visqueux, comme l'huile de vaseline, donnent par barbotage une mousse volumineuse, entraînant des variations de surface énormes. Pourtant l'électrisation est nulle, ainsi que nous avons pu le vérifier rigoureusement.

(¹) K. WOLFF, *Inaugural Dissertation*, Kiel, 1909.

(²) HOLMGREN, *Act. Univ. Lund.*, t. XXXI, 1895.

(³) REBOUL, *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XIV, 1908, p. 433.

4. — Signe de la charge totale. Points d'inversion.

Kösters a montré qu'en ajoutant à l'eau distillée des quantités croissantes d'acide sulfurique on modifie beaucoup l'électrisation par barbotage. La charge du gaz, d'abord négative, diminue et s'annule pour une teneur extrêmement faible en acide sulfurique.

J.-J. Thomson a retrouvé des particularités du même genre dans l'étude de l'effet Lenard (chutes d'eau). Il a fait voir l'extrême sensibilité du phénomène aux impuretés, les premières traces de corps étrangers se montrant toujours les plus actives. C'est ainsi que la rosaniline, le violet de méthyle, peuvent être décelés à l'électromètre par la perturbation qu'ils apportent au signe électrique de l'eau bien avant de se manifester par leur coloration.

J.-J. Thomson a surtout appelé l'attention sur l'existence des *points neutres* ou *points d'inversion*. Ces points correspondent à des liquides ne donnant plus aucune électrisation. Dans l'hypothèse où se plaçait J.-J. Thomson (¹), ceci veut dire que la couche double située à la surface du liquide est de moment nul; en d'autres termes, les gouttes de liquide sont au même potentiel que le milieu environnant. On peut alors, de l'étude des phénomènes d'inversion, conclure au signe et à la valeur de certaines différences de potentiel de contact. Nous verrons dans un instant que ce point de vue doit être abandonné.

Sans songer à étudier par barbotage tous les liquides examinés par J.-J. Thomson au point de vue de l'écrasement des gouttes, nous avons repris quelques exemples typiques, l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, l'acide acétique, le phénol.

La solution mère de chacun de ces liquides comprend toujours 200^{cm³}. Les dilutions se font en enlevant chaque

(¹) J.-J. THOMSON, *Phil. Mag.*, t. XXXVII, 1894, p. 341.

fois la moitié du liquide au moyen d'une pipette de 50^{cm}³ et remplaçant par de l'eau distillée. Le flacon barboteur est posé sur une lame métallique reliée au sol, et les gaz issus du barbotage envoyés dans un tube horizontal fonctionnant comme cylindre de Faraday. Les expériences ont été faites avec la soufflerie à pied, c'est ce qui explique l'allure un peu irrégulière de certains nombres. Nous nous sommes assuré pourtant que la position des points neutres, des maxima et des minima, était déterminée sans ambiguïté.

Dans les Tableaux suivants, la première colonne contient le numéro d'ordre de la dilution, la deuxième donne les temps en secondes mis par le spot pour parcourir, dans le sens positif ou négatif, un nombre fixe de divisions. Les nombres indiqués sont donc *inversement proportionnels* aux courants recueillis.

A. Acide sulfurique. — Solution normale.

Dilution.	Charge du gaz.	Observations.
Liqueur mère.	+ 42	Signe +
1 ^{re} dilution.	63	» +
2 ^e »	50	»
3 ^e »	55	»
4 ^e »	51	»
5 ^e »	47	»
6 ^e »	52	»
7 ^e »	90	Point d'inversion
8 ^e »	— 270	Signe —
9 ^e »	53	»
10 ^e »	24	»
11 ^e »	10	»
Eau distillée.	2	»

On calcule par interpolation la teneur en acide sulfurique SO^4H^2 qui correspond au point neutre. Elle est égale à 0^g,479 par litre, nombre qui concorde comme ordre de grandeur avec celui qui a été déterminé par J.-J. Thomson pour le phénomène d'écrasement des gouttes. Le Tableau précédent montre l'influence énorme des premières traces d'acide sulfurique dans l'eau. Les

variations sont pratiquement nulles sitôt que la teneur est notable.

B. *Acide chlorhydrique. — Solution contenant les $\frac{3}{16}$ en volume d'acide chlorhydrique pur à 22° Beaumé.*

Dilution.	Charge du gaz.	Observations.
Liqueur mère.....	+ 47	Signe +
1 ^{re} dilution.....	37	»
2 ^e »	—	»
3 ^e »	62	»
4 ^e »	—	»
5 ^e »	63	»
6 ^e »	64	»
7 ^e »	54	»
8 ^e »	64	»
9 ^e »	82	»
10 ^e »	Néant très sensiblement	Point d'inversion
11 ^e »	— 54	Signe —
12 ^e »	25	»
13 ^e »	13	»

L'acide chlorhydrique se comporte comme l'acide sulfurique. On peut revenir de la solution 13 à la solution neutre par addition d'une quantité convenable d'acide.

C. *Acide acétique pur.*

Dilution.	Charge du gaz.	Observations.
Liqueur mère....	+ 72	Signe +
1 ^{re} dilution.....	+ 140	Point d'inversion
2 ^e »	— 32	Signe —
3 ^e »	9	»
4 ^e »	8,5	»
5 ^e »	8	Maximum
6 ^e »	10	»
7 ^e »	16	»
8 ^e »	46	»
9 ^e »	76	Minimum
10 ^e »	76	»
11 ^e »	30	»
12 ^e »	16	»
13 ^e »	11	»
14 ^e »	9	»
15 ^e »	6,5	»
16 ^e »	6	»
17 ^e »	6	»

L'acide acétique se comporte autrement que les acides sulfurique et chlorhydrique. Il présente un point d'inversion pour de très hautes teneurs en acide. De plus, les dilutions successives se traduisent par l'apparition d'un maximum et d'un minimum. D'ailleurs, l'intensité des effets est plus grande avec l'acide acétique qu'avec l'acide chlorhydrique. Les nombres du Tableau ci-dessus correspondent au temps que met le spot pour parcourir 200 divisions de l'échelle. Précédemment on opérait sur 50 divisions seulement.

D. Phénol. — Solution saturée d'acide phénique cristallisé dans l'eau.

Dilution.	Charge du gaz.	Observations.
Liqueur mère.....	— 4	Pas d'inversion
1 ^{re} dilution.....	5,5	»
2 ^e »	6	»
3 ^e »	5	»
4 ^e »	6,5	»
5 ^e »	6	»
6 ^e »	8,5	»
7 ^e »	10	»
8 ^e »	15 (?)	»
9 ^e »	11,5	»
10 ^e »	11	»
11 ^e »	11,5	»
12 ^e »	12	»
13 ^e »	12,5	»
14 ^e »	12	»
Eau distillée.....	11	»

Le phénol donne des effets plus intenses que l'eau. C'est aussi ce qu'a observé J.-J. Thomson par écrasement des gouttes. Mais le signe de la charge demeure invariable lorsqu'on étend la solution. Peut-être faut-il rapprocher ce résultat des observations de Pacini ⁽¹⁾ sur les colorants basiques.

(1) PACINI, *Atti Accad. Lincei*, t. XIII, p. 559 et 617.

Nous n'avons pas poussé plus loin les observations au cylindre de Faraday pour la raison suivante :

Lorsqu'on a obtenu un liquide neutre ($\text{HCl} \frac{1}{80}$ normal par exemple), il est possible de montrer que ce liquide donne encore des effets très intenses au barbotage : il émet alors en quantité égale des charges positives et négatives, d'où résulte une compensation parfaite lorsqu'on recueille les deux charges à la fois.

Si l'on veut s'assurer qu'un gaz est neutre, il convient de l'envoyer dans un condensateur et de voir si ce dernier, chargé à une différence de potentiel convenable, ne recueille rien *quel que soit le signe de la charge*. Avec les gaz du barbotage cette expérience donne le résultat suivant. A part quelques liquides, comme l'huile de vaseline, la benzine, le pétrole, l'essence de térébenthine, qui ne donnent aucun effet (liquides inactifs), tous les liquides donnent par barbotage des charges *des deux signes*. Ces charges sont généralement inégales; l'excès de l'une peut alors se manifester au cylindre de Faraday. Le plus souvent, surtout pour les solutions concentrées, les charges sont à peu près égales, chacune d'elles prise isolément étant beaucoup plus notable que leur différence. On arrive alors à comprendre aisément ce qui se passe au *point neutre* : ce point est celui où les charges libérées se compensent exactement.

Il est probable que cette compensation tient en partie aux conditions où l'on opère. Nous verrons bientôt que, dans certains cas, les charges positives et les charges négatives semblent transportées par des particules assez différentes. Des dissymétries dans la mobilité et dans la diffusion peuvent alors créer une neutralisation apparente, suivie d'une inversion. Remarquons toutefois que les points d'inversion présentent une certaine fixité. S'ils dépendent du dispositif expérimental, c'est seulement à un assez faible degré; ils sont déterminés principalement

par la nature chimique du liquide. C'est ainsi qu'une liqueur amenée au point neutre dans le barboteur Villiers demeure sensiblement neutre avec des barboteurs d'autre nature ; la forme des connexions et des appareils de mesure influe à peine sur le point d'inversion ; un liquide neutre dans un certain dispositif est demeuré tel au bout de deux ans quand on l'a étudié avec un dispositif tout différent.

Quoi qu'il en soit, le point qui doit retenir l'attention est le suivant : Les actions de barbotage libèrent simultanément dans le gaz, en quantité égale ou inégale, des charges des deux signes. Il est clair dès lors que ces actions ne peuvent plus être considérées comme de simples *électrifications* ; il reste à établir qu'elles présentent tous les caractères de l'*ionisation*.

5. — Barbotage de l'air dans l'eau. Courbes de saturation.

Lorsqu'un gaz est ionisé, le courant qu'on peut en extraire n'augmente pas indéfiniment avec la différence de potentiel. Sitôt que celle-ci est suffisamment élevée, on atteint la phase de *saturation*, c'est-à-dire que le courant demeure constant. En construisant les courbes de variation du courant en fonction de la différence de potentiel (courbes de saturation), on peut se rendre compte de la facilité plus ou moins grande avec laquelle la saturation est atteinte. On a ainsi un renseignement précis sur l'homogénéité et sur la grosseur des ions.

Des considérations simples montrent qu'à courant gazeux constant la courbe théorique de saturation est une ligne brisée composée d'une partie oblique et d'une partie rectiligne (*fig. 4*). Le point anguleux fait connaître le voltage à partir duquel la saturation est atteinte. Quand le gaz contient diverses espèces de centres chargés (gros ions et petits ions), à chaque espèce de centres homo-

gènes correspond un point anguleux. En réalité, les points anguleux sont remplacés par des coudes arrondis, par suite de l'intervention d'effets parasites (diffusion, répulsion mutuelle, etc.). On détermine alors les voltages critiques par le point de rencontre des tangentes aux branches rectilignes. Dans bien des cas les courbes de saturation

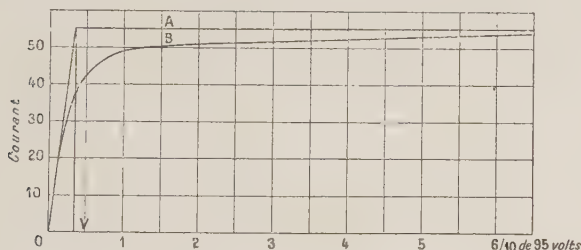


Fig. 4.

A, Courbe de saturation théorique; B, courbe de saturation expérimentale (barbotage); V, voltage critique.

prennent une forme extrêmement aplatie, le coude dont il vient d'être question s'étendant sur une région très longue. La détermination du voltage critique devient alors imprécise. On se trouve en présence d'un gaz contenant des centres de mobilités variées, et il n'est possible de tirer des conclusions que touchant les propriétés moyennes des ions les plus nombreux. C'est le cas des courbes de saturation fournies par le phosphore, par les gaz de la flamme et très souvent par le barbotage. L'aspect plus ou moins net des courbes de saturation est un indice d'homogénéité de l'ionisation.

Pour faire varier de fractions connues le voltage appliqué au condensateur de mesure, il y a avantage à se servir d'un *mégohm* ⁽¹⁾. On fait débiter à travers le mégohm

(¹) Exceptionnellement nous avons eu recours à une grande batterie de 144 boîtes pouvant fournir jusqu'à 13000 volts. Dans ce cas, on ne se sert pas du mégohm, mais on charge le tube à travers une résistance liquide.

une batterie d'accumulateurs de voltage connu. Les boîtes d'accumulateurs dont nous nous sommes servi sont des boîtes de 45 éléments donnant, lorsqu'elles sont chargées fraîchement, un voltage aux bornes de 95 volts. Nous disposons ordinairement d'une batterie de 5 boîtes pouvant être mises en tension par un commutateur à godets. Les connexions de la batterie au mégohm sont de résistance négligeable, de sorte que la chute du potentiel le long de celui-ci se fait par fractions égales à $\frac{V}{10}$, V étant le voltage de la batterie, facile à mesurer à l'aide d'un voltmètre de précision. Une fiche mobile peut servir de prise en un point quelconque du mégohm. Cette fiche porte un fil bien isolé qui est joint à l'armature extérieure du conden-

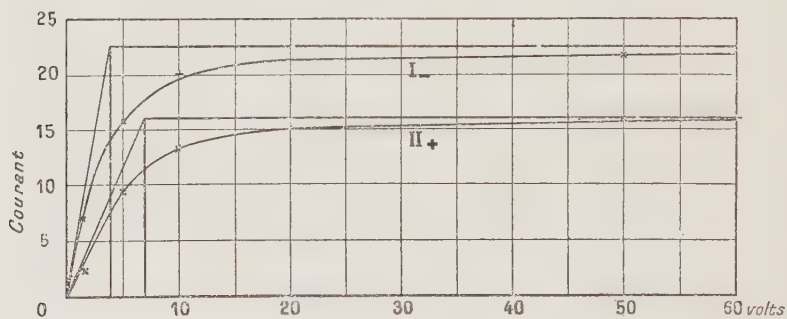


Fig. 5. — Barbotage de l'air dans l'eau. Courbes de saturation.

I, ion négatif; II, ion positif.

sateur. Généralement, pour éviter les accidents dans la manipulation des appareils, le fil de charge partant du mégohm est joint aux appareils à travers une résistance liquide. Dans certains cas exceptionnels, l'expérience a fourni des résultats plus réguliers après suppression de la résistance liquide.

Les premières courbes de saturation ont été obtenues avec un condensateur à une seule électrode. Voici les caractéristiques de cet appareil :

Diamètre $2a$ de l'électrode centrale.....	$4^{\text{mm}},5$
» $2b$ de l'armature extérieure.....	$39^{\text{mm}},0$
Longueur l (entre toiles métalliques).....	47^{cm}
Capacité c par unité de longueur.....	$0,231$
» totale C	$10,88$

La saturation s'obtient très facilement aussi bien avec les ions positifs qu'avec les ions négatifs. C'est ce qui résulte des nombres ci-dessous et de la figure 5 qui leur correspond.

Barbotage de l'air dans l'eau. — Saturation.

Voltage.	Ions négatifs. (— 100 div).	Ions positifs (+ 100 div).
5 accumulateurs	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{10} \dots 160'' \\ \frac{5}{10} \dots 62 \\ \frac{10}{10} \dots 57 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 600'' \text{ environ} \\ 100 \text{ »} \\ 74 \text{ »} \end{array} \right.$
1 boîte.	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{10} \dots 50 \\ \frac{5}{10} \dots 46,5 \\ \frac{10}{10} \dots 46 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 74 \text{ »} \\ 64 \text{ »} \\ 61 \text{ »} \end{array} \right.$
5 boîtes.	$\frac{10}{10} \dots 46$	62 »

Dans ces expériences, le débit n'a pas été mesuré, mais il était de l'ordre de 100^{cm^3} à la seconde. On voit sur les courbes que le coude dû à la saturation est assez bien marqué. Nous sommes donc en présence d'ions relativement homogènes. On aperçoit également une différence entre les courbes de saturation pour les ions négatifs et pour les ions positifs. Avec les ions positifs, la courbe est toujours un peu plus aplatie, le voltage critique est un peu plus élevé. Cette particularité se retrouve sur toutes les courbes de saturation que nous avons dressées. Il faut en conclure que les ions positifs sont un peu plus hétérogènes que les ions négatifs et que la mobilité moyenne est aussi légèrement plus faible. Ces conclusions seront véri-

fiées tout à l'heure par l'examen des courbes de Zélény.

Nous avons considéré comme assez remarquable le fait que le barbotage donne une saturation très rapprochée entre 10 volts et 450 volts. La présence dans les gaz du barbotage de gouttelettes liquides permettait de supposer que les gros ions joueraient ici le rôle essentiel. Aussi nous a-t-il semblé nécessaire de poursuivre la courbe de saturation le plus loin possible, afin de voir si après le palier horizontal n'apparaîtrait pas un coude nouveau, caractérisant la saturation des gros ions.

Un tube à saturation de capacité plus grande ($2a = 0^{\text{cm}}, 4$; $2b = 0^{\text{cm}}, 11$; $l = 59^{\text{cm}}$; $C = 29$) et par suite mieux adapté à la recherche des gros ions nous ayant fourni des résultats semblables aux précédents, nous avons songé à accroître le potentiel de charge en utilisant un plus grand nombre de boîtes. Le tube à saturation qui avait servi précédemment a été employé sous débit moyen et sous des voltages allant jusqu'à 3000 volts. Le Tableau suivant montre que la saturation reste rigoureuse jusqu'aux voltages les plus élevés. Nous n'avons pas dépassé le voltage de 35 boîtes, à cause des décharges par aigrette.

Saturation aux hauts voltages.

Voltage.	Ions négatifs.	Ions positifs.
1 boîte.....	19	22
5 boîtes.....	18,5	21,5
10 »	18	22,5
15 »	19	21,5
20 »	19	23
25 »	18,5	22,5
30 »	19	22
35 »	19	

Ainsi le barbotage de l'air dans l'eau distillée ne fournit pas en quantité notable de gros ions proprement dits. Pourtant les ions du barbotage constituent un ensemble

hétérogène. Cette hétérogénéité peut se mettre en évidence de différentes manières :

1° Il est possible de faire disparaître par recombinaisons et par diffusion les ions les plus mobiles. C'est le résultat qu'on obtient en envoyant les gaz dans un ou deux grands récipients métalliques ($R_1 = 35^l$, $R_2 = 63^l$) où ils séjournent avant d'atteindre le condensateur de mesure. On constate aisément dans ces conditions, outre la diminution notable des effets, un changement important dans la courbe de saturation : celle-ci devient de plus en plus aplatie et correspond à des ions de moins en moins mobiles. Le fait que l'ionisation diminue beaucoup à travers des récipients semble indiquer que les ions les plus mobiles, qui sont en même temps les plus nombreux, disparaissent pour la plupart avant de s'être transformés en gros ions.

2° Un champ électrique assez faible (6 volts par exemple) peut retenir les ions les plus mobiles et ne laisser traverser, pour un débit donné, que des ions d'une certaine grosseur. On constate, en effet, dans ces conditions, que le condensateur de mesure recueille des charges beaucoup plus faibles et que la saturation devient beaucoup plus difficile. Il suffit de modifier un peu ce dispositif pour aboutir au montage classique de Mac Clelland et de Zélény, et pour faire sur les ions des deux signes de véritables mesures de mobilités.

6. — Mesure des mobilités. Courbes de Zélény.

La mesure des mobilités peut se faire en traçant simplement une courbe de saturation et cherchant le voltage V pour lequel la saturation est atteinte. Ce voltage se détermine par l'intersection de la tangente à l'origine de la courbe (laquelle est sensiblement rectiligne au début) avec le prolongement du palier horizontal. On a pour la

mobilité K ⁽¹⁾

$$(1) \quad K = \frac{U}{4\pi CV},$$

où V désigne le débit gazeux et C la capacité du tube.

Pour avoir un peu plus de précision, on se sert d'un tube à deux électrodes l_1 et l_2 , isolées par une coupure de longueur négligeable. L'électrode l_1 est reliée au sol, et l'électrode l_2 à l'électromètre. On trace la courbe de variation du courant recueilli par l_2 en fonction du potentiel mis sur le tube (courbe de Zélény). La forme théorique de la courbe est celle de la figure 6. Le voltage critique V

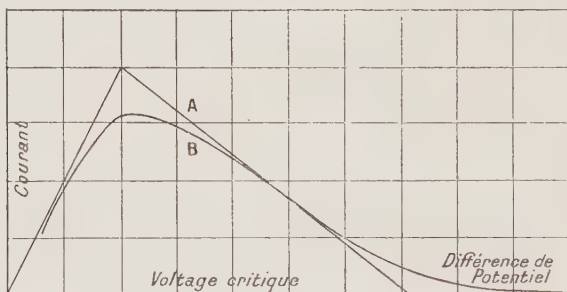


Fig. 6. — Méthode de Zélény.
A, courbe théorique; B, courbe expérimentale.

est celui à partir duquel le courant s'annule. La mobilité s'obtient par la formule

$$(2) \quad K = \frac{U}{4\pi cl_1 V};$$

c désigne la capacité par unité de longueur et l_1 la longueur de la première électrode. Il est visible que les formules (1) et (2) expriment la même relation.

Dans la méthode de Zélény, le voltage V se détermine par extrapolation graphique. Lorsqu'on a affaire à des

(1) Voir E. BLOCH, *Thèse*, p. 46.

ions de mobilités variées, cette extrapolation présente une grande incertitude, car la courbe de Zélény tend à se raccorder avec l'axe des x sous un angle de plus en plus petit (voir *fig. 7*). Il y a avantage alors à utiliser la rela-

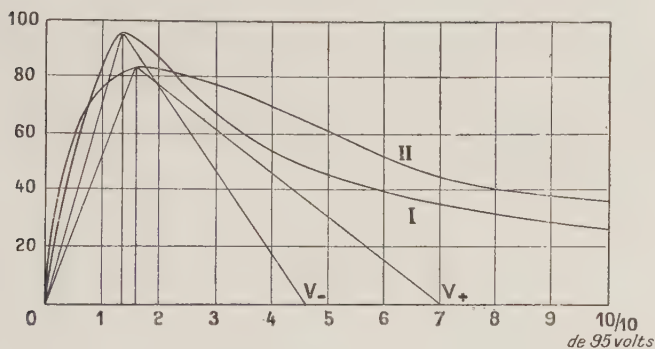


Fig. 7. — Barbotage de l'air dans l'eau. Courbes de Zélény.

I, ions négatifs; II, ions positifs.

tion qui existe entre le voltage critique V , le voltage V' correspondant au maximum de la courbe et les longueurs l_1 et l_2 . On a, en effet, d'après la théorie,

$$\frac{V'}{V} = \frac{l_1}{l_1 + l_2}.$$

Or, sur nos courbes, le voltage V' est toujours beaucoup mieux marqué que le voltage V . Le barbotage dans l'eau distillée donne des courbes à maximum très accusé, et même dans le cas des solutions concentrées où les courbes sont extrêmement déformées il est encore possible de trouver approximativement le point le plus haut. La formule dont nous nous sommes servi pour le calcul des mobilités a été celle-ci :

$$(3) \quad K = \frac{U}{4\pi CV'},$$

C désignant la capacité totale du tube. La mobilité ainsi

déterminée est ce que nous appelons *mobilité moyenne*. Lorsque la courbe de Zélény est à maximum net, la mobilité moyenne est aussi celle des ions les plus nombreux. Lorsque la courbe de Zélény est tout à fait aplatie, nous pouvons avoir de part et d'autre de la mobilité moyenne une proportion notable d'ions aberrants. Leur importance s'estime à l'allure des branches correspondantes de la courbe.

Les tubes à mobilités qui nous ont servi ont été au nombre de trois :

	2b.	2a.	c.	l_1 .	l_2 .	C.
	mm	mm		cm	cm	
Tube I.	60	10	0,279	10	28	10,60
» II.	60	10	0,279	83	58	39,34
» III.	60	38	1,095	83	58	154,40

Ces tubes pouvaient fonctionner comme tubes à saturation lorsqu'on réunissait par l'extérieur les deux parties de l'électrode centrale. Le tube I convient aux ions de grande mobilité; nous avons contrôlé son fonctionnement en mesurant la mobilité des ions du radium. Le tube II sert pour les ions moins mobiles; le tube III a été employé pour les ions de très faible mobilité formés par barbotage dans l'acide sulfurique concentré. Dans chacun de ces tubes, le champ électrique est limité par des toiles métalliques. Ils sont munis de raccords jointifs pouvant s'adapter aux flacons barboteurs.

Nous avons construit un grand nombre de courbes de Zélény, en faisant varier dans de larges limites l'intensité du barbotage et le courant gazeux. Les expériences de saturation nous ayant fait voir que l'eau distillée fournit des ions relativement mobiles, il y avait intérêt, pour éviter les pertes par diffusion et recombinaison, à employer des courants d'air aussi rapides que possible. C'est ce qui a été réalisé en prenant sur la canalisation d'air comprimé une dérivation réglable par une pince à vis. Cette dérivation

sert à entraîner les ions produits dans le barboteur. Le débit U qui intervient dans les formules (1), (3) est alors la somme des débits dus au barbotage et au courant d'entraînement. On le connaît par la lecture des compteurs à gaz.

Le Tableau suivant donne les résultats d'une mesure faite dans ces conditions. Les nombres indiqués sont toujours inversement proportionnels aux courants (temps mis par le spot pour parcourir 250 divisions).

Mobilités. — ± 95 volts sur le mégohm. — $U = 300 \frac{\text{cm}^3}{\text{sec}}$.

Divisions du mégohm.	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
Ions négatifs. .	12	11,5	15	18,5	23	24	28	29	33	37
Ions positifs ..	13	12	13	14,5	16	19	22	23,5	25	27

Une fois la position du maximum connue approximativement, on la détermine avec exactitude en mettant sur le mégohm une fraction de boîte convenablement choisie (5 ou 10 accumulateurs seulement). On arrive ainsi à construire avec une correction suffisante des courbes analogues à celles de la figure 7.

Ces courbes, dans le cas de l'eau distillée, montrent des particularités qui rappellent celles des courbes de saturation.

Il existe une dissymétrie entre les courbes relatives aux ions négatifs et les courbes relatives aux ions positifs. Les courbes de Zélény sont toujours plus nettes dans le cas des ions négatifs, leur maximum est mieux accusé et la partie descendante, au moins à son début, est plus inclinée vers l'axe des abscisses. Les ions positifs donnent des courbes moins aiguës, et à chute plus lente. Ceci indique que la mobilité moyenne est mieux définie dans un cas que dans l'autre. Dans le cas des ions négatifs, les ions les plus mobiles sont en même temps les plus nombreux. La partie descendante de la courbe de Zélény paraît bien se

diriger vers le point V correspondant au voltage critique. Au contraire, les courbes positives sont fortement aplaties; passant au-dessous des courbes négatives dans la région du maximum, elles restent au-dessus d'elles pour les potentiels élevés. On en conclut que les ions positifs ont une mobilité mal définie, et qu'une proportion assez notable possède une mobilité très faible. Le maximum des courbes est toujours déplacé légèrement vers la droite lorsqu'on passe des ions négatifs aux ions positifs. Il en résulte que la mobilité moyenne est plus petite pour ces derniers.

Au point de vue quantitatif, les nombres obtenus pour les mobilités moyennes sont les suivants :

$$K_- = 1^{\text{mm}}, 8, \quad K_+ = 1^{\text{mm}}, 4.$$

Ces nombres n'ont rien d'absolu. Leur signification même fait prévoir qu'ils peuvent être légèrement variables d'une expérience à l'autre. Suivant l'intensité du barbotage, la rapidité du débit, le volume du récipient, les nombres K_- et K_+ ont oscillé entre les valeurs suivantes : $0^{\text{mm}}, 8$ à 2^{mm} pour les ions positifs, $1^{\text{mm}}, 2$ à $2^{\text{mm}}, 2$ pour les ions négatifs. Nous ne nous éloignerons pas beaucoup de la vérité en attribuant aux ions du barbotage des mobilités de l'ordre de $1^{\text{mm}}, 5$.

Si l'on se rappelle que les ions du radium, des rayons X et de la lumière ultraviolette ont des mobilités voisines de $1^{\text{cm}}, 6$, on sera frappé du fait que les ions du barbotage ont une mobilité à peine 10 fois plus faible que celle des petits ions. Ils sont donc beaucoup plus rapprochés de ces derniers que des ions à faible mobilité, dont le type est réalisé par les ions du phosphore, et pour lesquels K_+ et K_- descendent jusqu'à $0^{\text{mm}}, 003$. C'est un point d'autant plus digne de remarque que les ions du barbotage prennent naissance à froid, dans un milieu chargé de vapeur et de gouttes d'eau. Il faut en conclure que la présence de l'eau n'est pas la cause essentielle de formation

des gros ions, ou du moins que l'alourdissement des centres par attraction de molécules d'eau n'entraîne pas une instabilité absolue. Notons aussi que, dans le phénomène des chutes d'eau, Lenard a montré que les charges positives sont surtout transportées par les gouttes liquides. Si l'on accepte l'analogie du barbotage et des chutes d'eau, le fait que les ions positifs ont une mobilité à peine inférieure à celle des ions négatifs semble indiquer la présence de particules liquides extraordinairement petites. Nous revenons plus tard sur ce point.

La solution saturée de phénol dans l'eau a donné pour K_+ et K_- des nombres voisins de $0^{mm},43$. Les effets fournis par le phénol sont plus intenses que ceux de l'eau; mais les ions produits ont une mobilité de 3 à 4 fois plus petite.

7. — Variation des mobilités avec la concentration.

Les expériences faites au cylindre de Faraday ont fait connaître depuis longtemps l'influence des traces d'impuretés sur la charge totale emportée par le gaz. Il y avait lieu de rechercher si cette influence s'exerce au même degré sur les charges de chaque signe prises isolément. En particulier, les mobilités des ions sont-elles fonctions de la teneur du liquide en impuretés? s'il en est ainsi, passe-t-on d'une manière continue, lorsqu'on fait varier progressivement le titre d'une liqueur, des mobilités caractéristiques de l'eau pure aux mobilités caractéristiques du liquide concentré? les dissymétries entre les ions des deux signes subsistent-elles pour les liquides autres que l'eau? Ce sont autant de questions dont l'étude peut jeter quelque jour sur le mécanisme même de l'ionisation par barbotage.

Nous avons limité nos recherches à l'acide sulfurique et à l'acide chlorhydrique. Ces deux liquides, qui se comportent d'une façon analogue au point de vue des phéno-

mènes d'inversion, se ressemblent aussi au point de vue des mobilités.

Voici comment nous avons procédé. Dans le cas de l'acide sulfurique, nous sommes parti d'une solution très sensiblement normale, vérifiée par dosage alcalimétrique (1). On met dans le flacon barboteur 200 cm^3 de liqueur mère et on procède, pour les ions des deux signes, à des mesures de mobilités par la méthode de Zélény. Puis, on dilue la liqueur au $\frac{1}{4}$ en enlevant à la pipette 150 cm^3 qu'on remplace par de l'eau distillée. On trace de nouveau les courbes de Zélény, dilue de nouveau au $\frac{1}{4}$, et ainsi de suite. Nous sommes allé ainsi jusqu'à la 10^e dilution, c'est-à-dire jusqu'à un liquide ne contenant plus par litre que $\frac{1}{262144}$ de molécule d'acide sulfurique. L'ensemble des mesures est assez long, d'autant qu'on ne peut employer d'un bout à l'autre de la série le même tube à mobilités.

Avec l'acide chlorhydrique on a procédé de même. Deux séries ont été effectuées. Dans l'une, on est parti d'une liqueur mère titrant $1^{\text{mol}}, 065\text{ HCl}$ par litre; dans l'autre, la liqueur mère était un peu moins concentrée ($0^{\text{mol}}, 750$ par litre).

A la fin des opérations des mesures complémentaires ont été faites, d'une part sur l'eau distillée, avec laquelle on a retrouvé les résultats déjà connus, d'autre part sur l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique concentrés.

L'acide sulfurique normal donne au cylindre de Faraday une électrisation de signe contraire à celle de l'eau (gaz chargé positivement). En même temps, la mesure des mobilités indique la présence d'ions extrêmement différents des ions produits dans l'eau distillée. La mobilité de ces ions est très petite, tout à fait du même ordre que celle des gros ions produits par le phosphore ou présents dans

(1) La liqueur alcaline a été titrée elle-même au moyen d'acide oxalique normal.

les gaz de la flamme complètement refroidie ($\frac{1}{300}$ de millimètre environ). C'est ce qui résulte du Tableau de nombres suivant et des courbes correspondantes de la figure 8.

Acide sulfurique normal.

Tube III. — 453 volts sur le mégohm — $U = 111$.

Pression de barbotage : 128^{mm} de mercure.

Divisions du mégohm.	0,2	0,4	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
Ions négatifs.	600	420	150	126	121,5	120	121	127	131	142	151	171
Ions positifs.	145	»	110	110,5	112	115	118	126	131	138	145	158

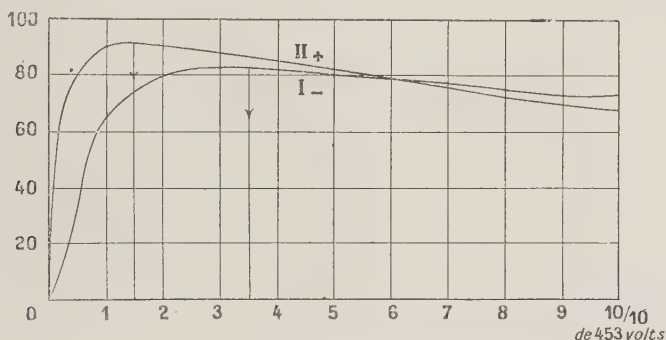


Fig. 8. — SO_4H_2 normal. Courbes de Zélény.

I, ions négatifs; II, ions positifs.

On voit sur les courbes combien la détermination des mobilités est imprécise. Ici, à la différence de ce qui a été constaté pour l'eau, ce sont les ions négatifs qui paraissent le plus hétérogènes et le moins mobiles. En admettant que l'abscisse du maximum corresponde aux points marqués par les flèches, on trouve pour les mobilités :

$$K_- = 0^{\text{mm}},0036, \quad K_+ = 0^{\text{mm}},0070.$$

Nous jugeons superflu de donner pour les différentes dilutions le Tableau complet des nombres et les courbes figuratives. Il suffira de rassembler en un Tableau les résultats d'ensemble concernant la variation des mobilités

avec la dilution. Dans la première colonne est inscrit le rang de la dilution; les deux autres contiennent respectivement les mobilités moyennes des ions $+$ et $-$ en millimètres.

Acide sulfurique. — Variation des mobilités.

Titre de l'acide.	K ₊ .	K ₋ .
	mm	mm
Chimiquement pur bouilli.....	0,0023	0,0023
Normal.....	0,0870	0,0036
1 ^{re} dilution au $\frac{1}{4}$	0,020	0,010
2 ^e »	0,035	0,025
3 ^e »	0,06	0,06
4 ^e »	0,12	0,12
5 ^e »	0,24	0,24
(La même le lendemain).....	0,12	0,12
6 ^e »	0,16	0,14
7 ^e »	0,19	0,28
8 ^e »	0,30	0,47
9 ^e » ..	0,51	0,79
10 ^e »	0,80	1,30
Eau distillée.	1,40	1,80

Il y a quelques remarques à faire à propos de ce Tableau :

1° L'acide chimiquement pur bouilli est celui qui donne les mobilités les plus faibles. Pourtant nous nous trouvons ici en l'absence de toute trace d'eau. C'est un nouvel argument en faveur de la conclusion énoncée plus haut : la vapeur d'eau n'est pas un facteur indispensable pour la formation des gros ions.

2° La cinquième liqueur examinée deux jours de suite a fourni des mobilités deux fois plus faibles la seconde fois. Ceci doit être attribué au fait que c'est justement dans l'intervalle des deux séries qu'on a effectué les mesures sur l'acide sulfurique pur. Il est possible d'expliquer la baisse apparente des mobilités par un accroissement de concentration dû à des traces d'acide pur.

3° Sans attacher aux nombres une valeur de précision qu'ils ne sauraient avoir, il nous paraît hors de doute que la variation des mobilités, pour l'un et l'autre signe, se fait d'une manière continue depuis les plus grandes concentrations jusqu'aux plus faibles. Les premières traces ont peut-être l'effet le plus grand, mais les additions ultérieures d'acide modifient encore les mobilités.

4° La dissymétrie de mobilité observée entre les ions positifs et négatifs de l'eau distillée est difficile à constater sur certaines solutions acides et paraît même se renverser pour d'autres. Pour les concentrations voisines du point neutre, les mobilités sont pratiquement les mêmes.

L'acide chlorhydrique a donné lieu à des observations du même genre :

Acide chlorhydrique. — Variation des mobilités.

H Cl 1^{mol},065 par litre.

	K ₊ .	K ₋ .
	mm	mm
Liquueur mère.	0,052	0,037
1 ^{re} dilution au $\frac{1}{4}$	0,080	0,079
2 ^e »	0,11	0,11
3 ^e »	0,22	0,22
4 ^e »	0,36	0,36
5 ^e »	0,47	0,47
6 ^e »	0,50	0,72
Eau distillée.....	0,80	1,40

H Cl 0^{mol},750 par litre.

	K ₊ .	K ₋ .
	mm	mm
Liquueur mère.	0,058	0,058
1 ^{re} dilution au $\frac{1}{4}$	0,087	0,087
2 ^e »	0,11	0,11
3 ^e »	0,29	0,29
4 ^e »	0,36	0,42
5 ^e »	0,54	0,64
6 ^e »	0,73	0,94
Eau distillée.....	0,80	1,20

Ce Tableau montre que, malgré l'incertitude des mesures, le changement continu des mobilités s'observe pour l'acide chlorhydrique comme pour l'acide sulfurique. Il faut remarquer pourtant qu'avec l'acide chlorhydrique, même en liqueur normale, on n'obtient pas les mobilités extrêmement faibles caractéristiques des gros ions. Des essais faits sur un acide concentré (5 fois normal environ) ont fourni pour les ions des deux signes des mobilités relativement grandes, $0^{\text{mm}}, 11$ à peu près. Il n'est guère possible d'opérer sur des liqueurs plus concentrées, à cause des fumées acides qui détruisent rapidement les isoléments.

8. — Effets de température.

Pour avoir une bonne constance dans les effets de barbotage, il est non seulement nécessaire d'opérer à pression constante, mais il faut assurer aussi la constance de la température.

Dès le début de nos expériences nous avons constaté que des variations de température relativement faibles peuvent entraîner des variations notables du courant recueilli. Ceci est vrai surtout lorsqu'on est éloigné de la saturation. Des variations de température de $+ 6^{\circ}$ à $+ 14^{\circ}$ peuvent produire facilement dans le courant des variations du simple au double.

Il est probable que les variations systématiques qui se manifestent dans les premiers moments du barbotage sont dues en partie à la cause que nous venons d'indiquer. Lorsqu'on fait fonctionner un appareil barboteur sous débit parfaitement constant (le détendeur-régulateur Fournier donne une constance atteignant le $\frac{1}{100}$), on constate toujours dans les premières minutes une faible variation des effets (accroissement). En même temps, un thermomètre placé dans le liquide baisse de 1° environ, sans doute par suite du refroidissement créé par l'évapo-

ration. Tout se passe comme si par le refroidissement le barbotage libérait des ions soit plus nombreux soit plus mobiles.

Nous avons construit quelques courbes de Zéléný entre la température ordinaire (15°) et une température de 5° environ. La comparaison a montré que le refroidissement modifie surtout la branche descendante des courbes. Il semble aussi y avoir un léger déplacement du maximum vers la gauche. En d'autres termes, les mobilités sont un peu mieux définies à froid qu'à chaud, la proportion des ions peu mobiles est moins grande. L'intensité du courant total ne varie pas beaucoup. En poussant le refroidissement jusqu'à 0° , l'allure du phénomène n'est pas modifiée essentiellement.

Les expériences faites à température élevée (jusqu'à 65°) conduisent à la même conclusion que les expériences faites au voisinage de 0° . Malgré les variations observées dans les courbes de saturation, il nous semble difficile d'affirmer une action nette de la température sur la production des ions. Les courants recueillis sous 95 volts sont un peu plus faibles à 65° qu'à 15° , les différences étant de l'ordre du $\frac{1}{3}$ ou du $\frac{1}{4}$. Mais l'interprétation de ces différences demeure très douteuse. Notons que les ions produits à haute température se trouvent rapidement portés dans une atmosphère où la vapeur d'eau est sursaturante. Dans leur trajet entre l'appareil de production et l'appareil de mesure, ils peuvent changer de mobilité d'une façon appréciable. C'est ce qui résulte implicitement de l'observation suivante. Si l'on commence les lectures *immédiatement* après qu'on a entouré l'appareil d'eau bouillante, on constate toujours une diminution énorme, parfois une suppression momentanée des effets. Au bout de quelques minutes, le condensateur recueille de nouveau des charges. Pendant ce temps, on peut constater qu'un purgeur placé sur le trajet des gaz s'est partiellement

rempli d'eau. Quand la condensation diminue dans le purgeur, les effets électriques reprennent.

On voit que les courants de barbotage peuvent être modifiés dans une large mesure par les phénomènes parasites résultant d'une inégalité de température. Mais la production même des ions ne semble pas varier d'une façon notable entre 0° et 65° . L'ensemble de ces résultats est à rapprocher des observations analogues de Kösters sur le barbotage de l'hydrogène dans l'acide sulfurique entre 15° et 75° .

Dans toutes nos expériences, le courant de saturation négatif est demeuré supérieur au courant de saturation positif. En d'autres termes, entre 0° et 65° , il n'y a pas inversion du signe électrique de l'eau.

Le mercure sec, ainsi que nous l'avons constaté à maintes reprises, ne donne aucune ionisation par barbotage. Nous avons vérifié que cette propriété subsiste à la température de l'ébullition (450°).

DEUXIÈME PARTIE.

ÉTUDE DE QUELQUES CAS DE PHOSPHORESCENCE.

Introduction. — Les propriétés de l'ionisation par barbotage se retrouvent-elles dans l'ionisation par voie chimique? C'est la question qui s'est déjà posée à Kösters, lorsqu'il a repris les expériences de Townsend sur les gaz de l'électrolyse, afin de voir si ces gaz ne doivent pas leur charge, en tout ou en partie, au barbotage. Nous avons songé à aborder cette question par une autre voie. Avant de comparer les gaz du barbotage aux gaz dégagés par réaction chimique, nous avons cherché s'il existe véritablement des exemples d'ionisation par action chi-

mique. Si les réactions chimiques par voie sèche sont, en général, accompagnées d'ionisation, il y aura lieu de supposer qu'il en peut être de même dans les dégagements gazeux par voie humide; on devra alors chercher à séparer ce qui revient au barbotage et ce qui revient à l'action chimique. Si l'expérience nous montre, au contraire, que les réactions chimiques, même les plus vives, ne produisent par elles-mêmes aucune conductibilité du milieu, ce sera une présomption en faveur de l'idée que les gaz naissants doivent leur charge aux actions parasites telles que le barbotage.

1. — Phosphorescence du phosphore.

Nature de l'ionisation produite par le phosphore. —

Le seul cas d'ionisation par action chimique qui fût complètement étudié au moment où nous avons entrepris ces recherches était le cas du phosphore. Nous considérons comme établis par le travail de E. Bloch ⁽¹⁾ les résultats suivants :

1° L'oxydation du phosphore est accompagnée d'ionisation ;

2° Les ions produits sont entièrement différents des ions du radium et des rayons de Röntgen. Ils ont des mobilités deux à trois mille fois plus faibles que les petits ions. Leurs dimensions sont assez grandes pour qu'on puisse les assimiler à des poussières chargées, visibles dans des conditions d'éclairage spéciales;

3° Ces *gros ions* possèdent un coefficient de recombinaison beaucoup moindre que les ions du radium. Le rapport ϵ est pour eux très voisin de l'unité ;

(¹) E. BLOCH, *Recherches sur la conductibilité de l'air produite par le phosphore et sur les gaz récemment préparés* (*Ann. de Chim. et de Phys.*, t. IV, 1905, p. 25). Cet Ouvrage contient (p. 122) l'historique de la question jusqu'en 1904.

4° Ils sont capables de servir de noyaux de condensation à la vapeur d'eau simplement saturante.

Les ions du phosphore ont été considérés d'abord comme *exceptionnels*. E. Bloch a fait voir lui-même qu'il existe d'autres circonstances où l'on rencontre des ions analogues, et aujourd'hui, l'existence des gros ions est à regarder comme un phénomène normal, au même titre que celle des petits ions. Dans la théorie de Langevin, signalée plus haut, ces deux sortes d'ions représentent les deux états d'équilibre stable d'une goutte électrisée. En fait, on a signalé la présence des gros ions :

1° Dans les gaz de l'électrolyse;

2° Dans les gaz récemment préparés par action chimique;

3° Dans les gaz de la flamme;

4° Dans les gaz de l'aigrette;

5° Dans les gaz de l'atmosphère à l'état normal.

Nous pouvons ajouter à cette liste les gaz qui ont barboté dans l'acide sulfurique concentré.

C'est avec les gaz de la flamme que les gaz du phosphore présentent le plus d'analogie. Ceci est vrai, soit qu'on se place au point de vue de l'intensité des effets, qui sont énormes dans les deux cas, soit qu'on se place au point de vue des mobilités. E. Bloch a déjà montré que la mobilité des ions du phosphore est fonction du débit, et que les mobilités augmentent un peu quand on examine les ions peu de temps après leur formation. Harms (1) a fait une étude systématique de cette variation et obtenu, pour les ions fraîchement produits, des mobilités atteignant $0^{mm}, 1$. Dans le cas des flammes, les gros ions ne se forment, eux aussi, qu'après complet refroidissement; en examinant les gaz encore chauds, on peut trouver des mobilités assez élevées. C'est également ce

(1) HARMS, *Habilitationsschrift Würzburg*, 1904.

que nous avons observé sur les ions produits par la lampe Nernst ⁽¹⁾. Les expériences qui suivent vont nous montrer qu'il y a entre les ions du phosphore et les ions de la flamme plus qu'une analogie : le cas du phosphore est un cas particulier de l'ionisation par combustion.

Séparation de la phosphorescence du phosphore. — Les expériences de E. Bloch ont toutes été faites avec des débits gazeux faibles, de quelques centimètres cubes à la seconde. De plus, comme elles s'effectuaient dans un local bien éclairé, on n'avait pas l'occasion de comparer à chaque instant l'intensité d'ionisation et le degré de phosphorescence.

En examinant dans l'obscurité un tube de verre long de 1^m et contenant à l'entrée un petit fragment de phosphore, nous avons observé que l'aspect de la phosphorescence varie d'une façon remarquable avec le débit d'air traversant le tube. En l'absence de tout courant gazeux, le phosphore est faiblement lumineux; et si on l'abandonne quelque temps à lui-même, il finit par ne plus luire du tout, sans doute parce que l'oxygène présent se trouve rapidement absorbé ⁽²⁾. Si l'on augmente progressivement le débit, on voit d'abord la phosphorescence devenir de plus en plus vive (surtout quand le phosphore est sec), en même temps qu'elle s'allonge dans le sens du courant gazeux. Avec des débits encore plus forts, *la phosphorescence se sépare du phosphore*, laissant entre elle et lui un intervalle parfaitement obscur. Généralement, le phosphore lui-même garde encore, au moins par points, une phosphorescence faible, qu'on peut faire disparaître à son tour en augmentant encore le débit. On n'observe plus, alors, dans le tube, qu'une colonne phos-

(¹) L. BLOCH, *Sur la mobilité des ions produits par la lampe Nernst* (*Comptes rendus*, t. CXLIII, 1906, p. 213).

(²) Voir JOUBERT, *Ann. de l'École Normale Supérieure*, t. III, 1874.

phorescente isolée, qui se déplace, sans grande diminution d'éclat, en suivant les variations du débit. La longueur de cette colonne dépend du diamètre du tube et de la quantité de matière employée. Avec quelques fragments de phosphore dans un tube de 6^{mm} de diamètre, il est facile d'obtenir un index lumineux de 20^{cm} à 50^{cm} de longueur, nettement limité à ses extrémités, et obéissant avec une sensibilité extrême à toutes les oscillations du courant gazeux. Nous avons réalisé, sans difficulté, la séparation de la phosphorescence et son maintien à une distance de 6^m du phosphore (1). Lorsqu'on augmente le débit d'air au point de chasser la phosphorescence hors du tube, on voit celle-ci se marquer à l'orifice par l'apparition d'un jet lumineux projeté dans l'atmosphère. En diminuant la vitesse de l'air, on fait rentrer la phosphorescence dans le tube, et, si l'on coupe tout à fait le débit, elle regagne instantanément le phosphore. Tous ces phénomènes peuvent se reproduire indéfiniment, avec du phosphore sec ou humide, dans des tubes droits ou plusieurs fois recourbés.

Recherche de l'ozone. — Nous avons recherché si, parallèlement à ce déplacement de la région de phosphorescence, on pouvait saisir un déplacement : 1° de la région où se produit l'ionisation; 2° de la région où se produit l'ozone.

Le dégagement d'ozone qui accompagne l'oxydation du phosphore est un phénomène extrêmement remarquable, et c'est une idée assez naturelle de supposer qu'il est en relation avec le mécanisme de la phosphorescence et de l'ionisation (2). L'ozone, dans la plupart des cas, prend naissance dans des milieux où se passent des décharges

(1) Une vitesse linéaire de 150^{cm} : sec. convient parfaitement.

(2) Voir HARMS, *Jahrb. d. Rad. und Elektronik*, t. I, 1904, p. 291.

électriques. Lorsqu'il accompagne les produits de combustion de certains gaz (hydrogène, gaz d'éclairage), il est corrélatif d'une ionisation intense du milieu. Sous l'action de la lumière ultraviolette, l'air s'ozonise, et l'on a cru longtemps qu'il s'ionisait également. Au contact du radium, l'oxygène fournit de l'ozone, en même temps qu'il devient conducteur. Tous ces phénomènes tendent à faire croire qu'il peut exister une corrélation entre la luminosité, l'ionisation et l'ozone.

Notons toutefois que, d'après les recherches de Gockel ⁽¹⁾, l'ozone ne peut être regardé comme le véhicule des charges électriques produites par le phosphore : on peut absorber l'ozone sans détruire la conductibilité de l'air qui a passé sur le phosphore.

D'autre part, si certaines radiations ultraviolettes créent de l'ozone, d'autres le détruisent ⁽²⁾, de sorte que l'ozonisation due à l'arc au mercure résulte d'un équilibre partiel entre deux actions inverses.

Enfin, des expériences récentes ⁽³⁾ ont montré que la conductibilité de l'air sous l'action de la lumière ultraviolette est douteuse quand il s'agit d'air filtré, bien que la formation d'ozone soit incontestable. Tous ces désaccords montrent l'intérêt qu'il y a à établir d'une façon nette le lien qui existe entre l'ionisation, la phosphorescence et la formation d'ozone. C'est ce que nous nous sommes attaché à faire dans le cas du phosphore, comme aussi dans le cas du soufre et celui de l'arsenic. Nous ne pourrions nous prononcer sur cette question qu'après l'exposé de tous ces cas.

La production intensive d'ozone dans le cas du phosphore est un fait bien connu. L'ozone se reconnaît immédiatement à son odeur et aussi à la corrosion des caout-

(1) GOCKEL, *Phys. Zeitsch.*, t. IV, 1903, p. 102.

(2) Cf. REGENER, *Ann. der Phys.*, 1906.

(3) E. BLOCH, *Le Radium*, 1909.

choucs, qui se fait parfois avec une rapidité extraordinaire. Nous avons dû renoncer à joindre les tubes de verre par des raccords en caoutchouc, ou alors n'utiliser le caoutchouc que comme revêtement extérieur, les tubes étant joints par un tuyau de plomb.

Nous avons constitué avec des joints de ce genre un système de 6^m de long composé de cinq cannes de verre juxtaposées. Avec cet appareil, il est possible de maintenir, en réglant convenablement le débit, la phosphorescence à l'intérieur de l'un quelconque des tubes successifs.

On peut alors faire des expériences croisées, en laissant le débit invariable, et rechercher s'il se forme de l'ozone, d'abord dans les tubes qui précèdent, ensuite dans les tubes qui suivent la phosphorescence.

La recherche de l'ozone a été faite au moyen du papier ozonoscopique classique (papier à l'iodure de potassium amidonné). Ce papier était chaque fois préparé au moment de l'usage, par immersion dans une solution étendue de KI additionnée d'un peu d'empois d'amidon. La sensibilité des papiers était contrôlée en les approchant d'un flacon contenant de l'eau de brome très diluée.

Une première expérience a été faite avec un système de trois tubes seulement (*fig. 9*). On fait passer pendant



Fig. 9.

P, phosphore; C, colonne phosphorescente.

20 minutes un courant d'air de 5^l à la minute. On règle la phosphorescence (qui est ici très vive et a une longueur égale à 1^m) de façon qu'elle soit localisée dans le tube n° 3, n'empiétant que très accidentellement sur l'extrémité du tube n° 2. Le phosphore présente encore un tout petit

point lumineux qui disparaît quand on force le débit. Entre le phosphore et la colonne lumineuse, la phosphorescence est pratiquement nulle.

Résultat. — Le papier ozonoscopique ne donne rien en A, il bleuit notablement en B. Si l'on diminue le débit de façon à avoir toute la phosphorescence près du phosphore, des papiers placés à 1^m de distance du phosphore bleussent d'une façon rapide.

Avec l'appareil à cinq tubes, l'expérience a été faite de la manière suivante. La luminosité étant réglée constamment de façon à rester dans les tubes 4-5 (ou dans les tubes 3-4), un papier placé en B bleuit fortement. Les papiers mis en A (ou en A') restent pratiquement blancs. La trace de coloration qui s'y manifeste au bout de 20 minutes tient à une très faible phosphorescence gardée par certains fragments de phosphore un peu mieux abrités que les autres contre le courant gazeux. Mais la différence avec le papier mis en B est tout à fait frappante; celui-ci se colore nettement en moins d'une demi-minute.

Nous concluons de là que *la région où se produit la phosphorescence est aussi celle où se produit l'ozone*. L'ozone ne se forme pas au contact du phosphore lui-même.

Dans ces expériences, pour faire passer la luminosité du contact même du phosphore à l'orifice de sortie (distance 6 mètres), il faut faire varier la vitesse linéaire du gaz de 3^m,75 à 5^m,20 à la seconde (1).

Étude de l'ionisation. — Pour étudier l'ionisation on s'est servi de trois petits condensateurs identiques, munis

(1) Dans une autre série de mesures, nous avons cherché quelle était la sensibilité de la colonne lumineuse aux variations de pression. Un excès de pression de 7^{mm} de mercure par rapport à la pression atmosphérique suffit à séparer la phosphorescence du phosphore; une pression de 8^{mm} suffit à la chasser hors du tube (5^m de longueur).

d'anneaux de garde. Leurs caractéristiques sont les suivantes :

$$2a = 4^{\text{mm}}, 5, \quad 2b = 9^{\text{mm}}, \quad l = 10^{\text{cm}}, \quad C = 7, 2.$$

Ces condensateurs peuvent se raccorder directement, à l'aide de joints de caoutchouc recouvrant leurs extrémités, en différents points du système de tubes parcouru par le courant d'air. On peut facilement réaliser les dispositions suivantes :

1° Avec un seul condensateur, régler la phosphorescence de façon qu'elle se produise soit avant soit après le condensateur ;

2° A débit invariable voir ce que recueillent deux condensateurs identiques placés, l'un après la phosphorescence, l'autre dans la zone obscure qui précède la phosphorescence ;

3° Employer trois condensateurs à la fois en faisant varier aussi le courant gazeux.

Un procédé simple pour régler la phosphorescence en un point fixe du tube et pour la chasser ensuite hors du tube consiste à établir sur l'arrivée du courant d'air une dérivation s'ouvrant dans l'atmosphère. On règle cette dérivation au moyen d'une pince à vis, de façon à amener



Fig. 10.

T, tampon de coton ; P, phosphore ; L, colonne lumineuse ;
C₁, C₂, C₃, condensateurs cylindriques.

la colonne phosphorescente dans la région que l'on a choisie, par exemple, entre les condensateurs C₂ et C₃ (fig. 10). En interceptant complètement la dérivation, on chasse la phosphorescence hors du tube.

Voici le résultat des observations faites avec le dispositif de la figure 10. On a placé entre C₁ et C₂ un tampon de coton.

1° Si la dérivation est ouverte (courant gazeux à peu près diminué de moitié) on voit la phosphorescence entre P et C₁. Dans ces conditions, C₂ recueille en abondance des ions des deux signes. Les déviations obtenues sont, par exemple, de 250 divisions en 10", la charge du condensateur étant d'une boîte (94 volts).

2° Si la dérivation est fermée (débit égal à 75^{cm}³ par seconde), la luminosité est éteinte en P et chassée hors du tube. Alors le condensateur C₂ ne recueille rigoureusement plus rien. La déviation à l'électromètre n'atteint pas 4 divisions en 1 minute, ce qui est tout à fait de l'ordre des effets d'instabilité inévitables avec cet instrument.

Ces expériences ont été répétées de différentes manières en donnant toujours le même résultat : dans la région qui précède la phosphorescence, l'ionisation est nulle ; si l'on étudie ce qui se passe après la phosphorescence ou dans la phosphorescence elle-même, on trouve des effets énormes.

En particulier, il est instructif de faire les vérifications suivantes : Le condensateur relié à l'électromètre est placé en un point quelconque du circuit, à une certaine distance du phosphore. En l'absence de courant gazeux, et si le tube est convenablement purgé des ions résultant d'expériences antérieures, l'électromètre ne décèle aucune charge. *Laisant alors l'électromètre isolé*, on fait fonctionner le courant gazeux, la phosphorescence s'allume, l'électromètre dévie. Si l'on passe de suite à un débit très fort, capable de chasser la phosphorescence hors du tube, l'aiguille se déplace jusqu'à une position d'équilibre et ne bouge plus. Diminuant alors le courant gazeux de façon à faire rentrer la phosphorescence dans le tube, on constate que l'isolement reste parfait tant que la luminosité n'atteint pas le condensateur. Au moment précis où elle le traverse pour rejoindre le phosphore, une impulsion très forte se produit et le spot sort de l'échelle.

On conclut de là que l'ionisation est liée à la phosphorescence. Comme l'ozone, elle prend naissance non au contact du phosphore, mais dans la région de luminescence. Ionisation, phosphorescence et ozone se produisent donc, dans le cas du phosphore, simultanément. Nous verrons bientôt que le fait n'a rien de général et que les phénomènes sont tout différents dans la phosphorescence du soufre et dans celle de l'arsenic.

Variation des mobilités. — Il nous a paru convenable de faire des mesures de mobilités à des distances variables du phosphore, afin de contrôler les résultats de Harms sur l'accroissement notable des mobilités à petite distance. Notre dispositif se prêtait bien à ce genre de mesures. Il suffisait d'opérer à débit constant et d'insérer le condensateur à l'extrémité d'un des tubes 1, 2, 3, 4 ou 5. L'âge des ions recueillis est proportionnel à la distance du condensateur au phosphore. Nous avons procédé par la méthode de saturation, très suffisante lorsqu'on ne recherche pas la précision.

On sait combien il est difficile d'obtenir la saturation avec les gros ions. C'est ce que nous avons vérifié en plaçant le condensateur C_2 à l'extrémité du tube n° 2 à une distance du phosphore égale à $2^m,30$ environ. Le débit gazeux était lent, très sensiblement 1 litre à la minute. Dans ces conditions, les courbes de saturation ont une forme extrêmement aplatie. Avec 1 boîte sur le mégohm on ne dépasse pas la partie initiale de la courbe, où le courant croît comme le voltage. Avec 5 boîtes (475 volts) on arrive à approcher de la saturation. Les valeurs des mobilités qui se déduisent des courbes obtenues sont, pour les ions des deux signes, voisines de $0^{mm},008$. Elles sont un peu plus grandes que les valeurs trouvées par E. Bloch pour les ions les plus gros ($0^{mm},003$), mais la différence s'explique tout naturellement, parce que, dans

les conditions où l'on opère, l'âge des ions recueillis est seulement d'un petit nombre de secondes. Harms a trouvé d'ailleurs qu'un temps très court suffit à transformer les ions du phosphore en gros ions.

Si nous plaçons maintenant le condensateur près du phosphore, à une distance de quelques centimètres seulement, les courbes de saturation gardent la même allure, mais les points homologues correspondent cette fois à des potentiels 10 fois plus faibles. Nous concluons de là que, dans le voisinage du phosphore, les ions ne gagnent pas en homogénéité, mais ils gagnent en mobilité. Les mobilités calculées d'après les courbes de saturation sont, pour les ions des deux signes, $0^{\text{mm}},1$ environ.

Il est possible d'aller un peu plus loin. Si, immédiatement après le phosphore, nous plaçons un tampon de coton de quelques centimètres, et après ce tampon le condensateur de mesure, il est possible de produire la phosphorescence en avant du tampon et de recueillir les ions débarassés des fumées produites sur le phosphore. Dans ces conditions les courbes de saturation deviennent beaucoup plus nettes, le coude est mieux marqué. Les mobilités atteignent 2^{mm} à 3^{mm} , c'est-à-dire qu'elles se rapprochent beaucoup des mobilités propres aux petits ions ⁽¹⁾. Il y a là une analogie évidente avec ce qu'on observe sur les gaz de la flamme. Dans la flamme même, les mobilités sont énormes parce que la dissociation corpusculaire est complète; loin de la flamme on ne trouve que de gros ions; près de la flamme on trouve des ions possédant des mobilités intermédiaires ⁽²⁾.

(¹) Indiquons aussi ce fait: le tampon de coton augmente les mobilités même lorsqu'on s'arrange de façon que la phosphorescence siège *au delà* du tampon. Il faut en conclure que les particules matérielles dont s'alourdissent les petits ions existent déjà en grande partie dans le courant gazeux *avant phosphorescence*.

(²) Voir MAC CLELLAND, *Phil. Mag.*, t. XLVIII, 1898, p. 79.

Bulles phosphorescentes. — L'observation suivante apporte un argument nouveau en faveur de l'hypothèse énoncée plus haut : la phosphorescence du phosphore est une combustion avec flamme.

Le courant gazeux est rendu assez fort pour que la phosphorescence soit chassée hors du tube. Celui-ci demeure parfaitement obscur sur toute sa longueur. Si alors on arrête brusquement le débit en serrant le tube de caoutchouc qui amène l'air, on constate la formation spontanée, en différents points, de bulles phosphorescentes qui se mettent lentement en marche dans des sens opposés. Ces bulles disparaissent lorsqu'elles se rencontrent, plus rarement elles s'éteignent d'elles-mêmes. Le nombre des bulles peut être de 15 ou 20. Leur mouvement est très régulier et très facile à suivre. Elles prennent naissance en des points quelconques; quelques-unes semblent apparaître régulièrement à la même place, presque toujours il s'en forme une au voisinage immédiat du phosphore. Un examen attentif montre que les points où les bulles surgissent de préférence sont les points de raccord et les parties coudées; dans les coudes, il y a parfois des poussières de phosphore presque imperceptibles entraînées au cours des expériences précédentes, aux raccords il y a possibilité d'une faible rentrée d'air. D'une façon générale, le phénomène se présente comme la combustion spontanée d'un gaz contenant des germes d'inflammation. Tout se passe comme si le tube renfermait une substance combustible, dont l'oxydation ne se produirait pas en courant gazeux rapide. Lorsqu'on arrête le débit, le mélange s'allume et les bulles se déplacent jusqu'à consommation complète de la substance. Le phénomène dure une ou deux minutes.

Interprétation des phénomènes au point de vue chimique. — Il est hors de doute que la phosphores-

cence du phosphore est liée à son oxydation. Les expériences qui précèdent permettent d'affirmer qu'il en est de même : 1° de l'ionisation; 2° de la formation d'ozone. Mais Joubert ⁽¹⁾ a fait voir dès 1874 que l'oxydation du phosphore présente des particularités remarquables : elle n'a pas lieu dans l'oxygène pur ni dans l'oxygène concentré ⁽²⁾. Joubert a conclu de son étude que « la phosphorescence est un phénomène de combustion, l'oxydation portant exclusivement sur la vapeur de phosphore » ⁽³⁾.

Nous considérons comme démontrée la première partie de cette proposition. Avant de décider si nos expériences permettent d'accepter la seconde, il convient de rappeler les progrès importants accomplis dans la chimie du phosphore depuis l'époque de Joubert. Dans un Mémoire fondamental, Thorpe et Tutton ⁽⁴⁾ ont montré le rôle de l'*anhydride phosphoreux* parmi les produits d'oxydation du phosphore. Ils ont étudié en détail les modes de formation et les propriétés physiques de ce corps. Au point de vue chimique, l'anhydride phosphoreux $P_4 O_6$ est un produit d'oxydation intermédiaire entre le phosphore et l'anhydride phosphorique.

Plus récemment, E. Jungfleisch ⁽⁵⁾ a fait voir que l'anhydride phosphoreux joue le rôle essentiel dans les phénomènes de phosphorescence. Si l'on fait passer sur du phosphore un courant lent de gaz inerte, ce gaz se sature de vapeur de phosphore, et à sa sortie dans l'atmosphère on constate une phosphorescence excessivement faible sur une longueur de 1^{mm} environ. Des dosages

(1) Voir JOUBERT, *Loc. cit.*, p. 214.

(2) *Ibid.*, p. 225.

(3) *Ibid.*, p. 219.

(4) THORPE et TUTTON, *Journ. Chem. Soc.*, t. XLVII, 1890, p. 425.

(5) E. JUNGFLEISCH, *Comptes rendus*, t. CXL, 1905, p. 441, et t. CXLV, 1907, p. 325.

directs ont montré que le courant gazeux a effectivement entraîné très peu de phosphore, en quantité correspondante à la tension de vapeur du métalloïde.

Les phénomènes sont d'un tout autre ordre, et la phosphorescence prend son éclat normal lorsqu'on mélange au courant de gaz inerte de très petites quantités d'oxygène. On observe alors que le courant gazeux, au point où il débouche dans l'atmosphère, donne lieu à une phosphorescence intense. A l'intérieur même du tube, la phosphorescence est faible ou nulle. Le gaz recueilli dans un flacon rempli d'anhydride carbonique n'est pas lumineux, mais il le devient fortement lorsqu'on le verse dans l'air.

La conclusion de E. Jungfleisch est la suivante ⁽¹⁾ :

« 1° La vaporisation du phosphore à la température ordinaire porte sur des quantités de matière très faibles, incapables de donner par leur combustion les phénomènes lumineux relativement intenses de la phosphorescence :

» 2° Le phosphore passe surtout dans les gaz qui l'entourent en formant au contact de l'oxygène raréfié ou des gaz inertes faiblement chargés d'oxygène un oxyde de phosphore beaucoup plus volatil que le phosphore ;

» 3° Les phénomènes lumineux de la phosphorescence résultent, presque exclusivement, de la combustion spontanée de la vapeur de cet oxyde de phosphore arrivant au contact de l'oxygène. L'oxyde phosphorescent présente beaucoup les caractères de l'anhydride phosphoreux P_2O_3 . »

R. Schenck, F. Mihr et H. Banthien ⁽²⁾ se sont placés exclusivement au point de vue de l'ionisation et ont

⁽¹⁾ E. JUNGFLEISCH, *Loc. cit.*, p. 347.

⁽²⁾ SCHENCK, F. MIHR et H. BANTHIEN, *Chem. Soc.*, t. XXXIX, 1906, p. 1506.

abouti à une conclusion analogue à celle de E. Jungfleisch sur la phosphorescence.

Ces chimistes ont préparé l'anhydride phosphoreux par la méthode de Thorpe et Tutton (oxydation ménagée du phosphore à chaud). L'anhydride phosphoreux se présente comme une substance blanche, cristallisée, d'aspect cireux, fondant à 22° et fumant fortement à l'air. *Les vapeurs d'anhydride phosphoreux déchargent très rapidement l'électroscope.* Leur action est beaucoup plus intense que celle du phosphore. Elle est fortement diminuée lorsqu'on refroidit l'anhydride phosphoreux au moyen de neige carbonique et d'éther; elle augmente beaucoup quand on opère au-dessus du point de fusion. L'air qui a passé sur l'anhydride phosphoreux est très fortement conducteur. « Il n'y a pas de doute que l'anhydride phosphoreux est la cause de la conductibilité du phosphore. »

Nous considérons cette conclusion comme très vraisemblable. R. Schenck, F. Mihr et H. Banthien ne sont pas allés plus loin. Ils n'ont pas reconnu que l'ionisation et la phosphorescence ont une cause commune, la combustion, et que la phosphorescence du phosphore doit être considérée comme la flamme de l'anhydride phosphoreux. Voici l'hypothèse à laquelle ils se rattachent ⁽¹⁾ :

« Nos recherches ont indiqué comme peu probable que l'ionisation par l'anhydride phosphoreux ait sa cause dans un processus d'oxydation. On sait, par ailleurs, que cette substance a peu de tendance à l'association ou à la dissociation; il faut donc exclure les bouleversements moléculaires. La seule question qui reste à discuter est si l'action de la vapeur d'eau sur l'anhydride n'est pas la cause du remarquable phénomène de l'ionisation. L'anhydride phosphoreux prend lentement de l'eau pour se trans-

(1) R. SCHENCK, F. MIHR et H. BANTHIEN, *Ch. Soc.*, t. XXXIX, 1906, p. 1521

former en acide; c'est ce qu'ont démontré Thorpe et Tutton. Ce point demande de nouvelles recherches. L'hypothèse a pour elle beaucoup de vraisemblance, depuis que Kalähne (¹) a démontré que l'ionisation de l'air par le sulfate de quinine est, elle aussi, conditionnée par une réaction entre la vapeur d'eau et le sulfate anhydre, par une hydratation. »

Les expériences décrites précédemment permettent de rejeter cette hypothèse.

R. Schenck, F. Mihr et H. Banthien ont négligé d'observer les effets de phosphorescence *en même temps* que les effets de décharge, ce qui les aurait nécessairement amenés à reconnaître la liaison des deux phénomènes. Nous savons par les recherches de Thorpe et Tutton, par celles de Scharff et de Schenck lui-même, que l'anhydride phosphoreux est spontanément combustible. Les circonstances où se produit cette phosphorescence sont semblables à celles qu'a étudiées Joubert pour le phosphore (existence d'une tension optimum, variable avec la température). Rapprochées des observations de Jungfleisch et de celles de Schenck, Mihr et Banthien, nos expériences reçoivent l'interprétation suivante :

Lorsqu'on fait passer un courant d'air sur le phosphore, le métalloïde s'oxyde en deux phases. Il se forme d'abord l'oxyde le moins stable et le plus volatil, l'anhydride phosphoreux P_4O_6 . Cet oxyde se transforme ultérieurement en anhydride phosphorique P_2O_5 . La transformation de P_4O_6 en P_2O_5 se fait en présence d'un excès d'oxygène. L'oxydation du phosphore en anhydride phosphoreux ne se fait que dans l'oxygène raréfié (ou dilué).

Généralement, les deux stades d'oxydation ne peuvent se distinguer; la combustion de l'anhydride phosphoreux suit presque immédiatement sa formation.

(¹) Voir KALÄHNE, *Ann. de Phys.*, t. XVIII, 1905, p. 450.

Par l'artifice d'un courant d'air rapide il est possible de séparer dans l'espace les deux réactions qui se suivent dans le temps. C'est l'expérience que nous avons réalisée en séparant la phosphorescence du phosphore. La zone obscure qui suit le phosphore est celle où l'air contient de l'anhydride phosphoreux fraîchement formé. La zone phosphorescente est celle où cet anhydride brûle pour donner de l'anhydride phosphorique. La longueur de la région obscure permet de connaître, dans les conditions où l'on opère, la *durée moyenne de vie* de l'anhydride phosphoreux. Cette durée est de l'ordre d'une fraction de seconde.

L'expérience des bulles phosphorescentes devient maintenant facile à comprendre. Nous avons dit que pour l'effectuer il faut d'abord régler le débit de façon que le tube demeure parfaitement obscur. Il renferme alors de l'anhydride phosphoreux spontanément combustible. Nous savons que cet anhydride prend feu seulement dans des conditions de température et de pression partielle bien définies. Quand le débit s'arrête, les conditions dont il s'agit sont réalisées, les bulles phosphorescentes apparaissent. On s'explique même de la sorte pourquoi l'expérience ne réussit pas toujours; le phénomène dépend des proportions de matière présentes, du débit et de l'humidité. Quand les circonstances favorables sont réunies, l'expérience réussit à chaque fois. Elle montre nettement l'identité de la phosphorescence et des combustions ordinaires. On peut comparer le tube où se produisent les bulles phosphorescentes à un bec Bunsen brûlant *en dedans*.

L'anhydride phosphoreux est avide d'eau et donne dans l'air humide d'épais nuages. Une partie des fumées produites par le phosphore peut être constituée par de l'acide phosphoreux. Cet acide échappe à l'oxydation ultérieure et se retrouve dans les flacons laveurs sous

forme de *phosphore phosphoreux* (Jungfleisch). Il peut alourdir les ions produits par combustion du reste de l'anhydride. On s'explique ainsi assez bien l'accroissement de mobilité qu'on observe lorsque la phosphorescence est séparée du phosphore par un tampon de coton : ce tampon retient une partie des fumées acides formées sur le phosphore.

Ajoutons que la formation d'ozone par le phosphore cesse d'être un phénomène exceptionnel si l'on regarde avec nous cette phosphorescence comme une combustion vive de l'anhydride phosphoreux. La plupart des flammes usuelles (hydrogène, gaz d'éclairage) donnent comme produits secondaires de l'ozone et de l'eau oxygénée. On conçoit que la formation d'ozone soit relativement plus abondante dans une combustion comme celle de l'anhydride phosphoreux qui porte sur des quantités de matière très faibles et s'accomplit sans élévation sensible de température ⁽¹⁾.

En résumé, nous ne faisons aucune distinction de nature entre la phosphorescence du phosphore (flamme de l'anhydride phosphoreux) et une flamme ordinaire. Dans les deux processus de combustion il y a luminescence, ionisation et formation d'ozone. Les ions produits sont les mêmes. L'analogie suggérée par les mesures de mobilités doit être considérée comme fondée au point de vue chimique. Nous en verrons bientôt une confirmation dans l'existence d'autres substances inflammables à l'air avec l'aspect exact de la phosphorescence ⁽²⁾. Contentons-nous

⁽¹⁾ Disons toutefois que Thorpe et Tutton n'ont pas trouvé d'ozone dans la combustion vive de l'anhydride phosphoreux. C'est le seul désaccord qui existe entre notre façon de voir et les expériences de nos prédécesseurs. Aussi bien, il faut remarquer que Thorpe et Tutton signalent le fait purement et simplement sans aucun détail expérimental. Il se peut fort bien que l'ozone n'existe qu'à l'état de traces dans la flamme chaude de l'anhydride phosphoreux pris en masse. En tous cas, il serait intéressant de contrôler cette observation.

⁽²⁾ Voir p. 97.

de noter ici le secours apporté à l'analyse chimique par les méthodes électrométriques. C'est par les mesures d'ionisation qu'on est arrivé, avant tout contrôle chimique, à pressentir le mécanisme exact de la phosphorescence.

2. — Phosphorescence du soufre.

Introduction. — L'exemple du phosphore nous fournit un élément d'orientation pour la solution de la question qui nous intéresse, la recherche de l'ionisation par action chimique.

Dans l'expérience de séparation de la phosphorescence et du phosphore nous réalisons côte à côte, dans le même tube, deux réactions chimiques successives. L'une, l'oxydation du phosphore en anhydride phosphoreux, n'est accompagnée d'aucune ionisation; l'autre, l'oxydation de l'anhydride phosphoreux en anhydride phosphorique, produit des effets d'ionisation intenses. En même temps que nous ramenons l'ionisation par le phosphore à un phénomène plus général et mieux connu (l'ionisation par flamme), nous découvrons une réaction chimique, la formation d'anhydride phosphoreux, dans laquelle les produits naissants ne sont pas à l'état conducteur. On voit les questions que cet exemple suscite. Lequel des deux phénomènes est général, la réaction avec conductibilité ou sans conductibilité? Si les deux phénomènes sont généraux au même titre, leur différence tient-elle aux conditions chimiques de la réaction, à la différence entre les conditions de formation d'un oxyde inférieur et d'un oxyde supérieur? Dans l'ionisation par phosphorescence, le phénomène de luminosité est-il essentiel? Il nous est impossible de répondre à ces questions par l'examen du cas du phosphore seul. Nous nous sommes proposé d'étudier d'autres exemples et nous avons envisagé d'abord le cas du soufre.

Conditions de phosphorescence. — Le soufre, d'après différents auteurs, particulièrement d'après Joubert (¹), présente au voisinage de 200° une phosphorescence comparable à celle du phosphore. Il nous a été très facile d'observer cette propriété. En chauffant rapidement dans un tube à essai, ou mieux dans un petit matras, des fragments de soufre au delà du point de fusion, on observe tout à coup la formation de nuages laiteux, très nettement visibles dans l'obscurité. Pour éviter la lumière parasite due au bec Bunsen, on s'est servi d'un four électrique à résistance de nickel. Ce four, qui a la forme d'un cylindre ouvert aux deux bouts, de 17^{cm} de hauteur et 10^{cm} de diamètre environ, possède des fils de chauffe tendus sur carton d'amianté tout le long de la surface intérieure. On peut faire passer un courant de 5 ampères avant que les fils commencent à rougir. Si l'on place au milieu du four un petit creuset garni de soufre, on constate l'apparition brusque de la phosphorescence quand la température dépasse 200°. La phosphorescence prend ici un aspect caractéristique. Elle ne se produit pas au contact du soufre fondu, mais à une certaine distance et de préférence au voisinage des fils de chauffe où la température est le plus élevée. Elle affecte la forme de flammes livides, constamment mobiles, qui demeurent confinées à la surface intérieure du four. La température moyenne prise dans l'axe du four est indiquée par un couple platine-platine iridié, associé à un galvanomètre Hartmann et Braun, et préalablement étalonné entre 15° et 444°. On s'est également servi d'un thermomètre de précision à mercure, gradué entre 0° et 450°.

Le dispositif auquel on s'est arrêté pour l'étude de la phosphorescence a été le suivant (*fig. 11*). Des fragments

(¹) Voir JOUBERT, *Ann. de l'École Normale*, t. III, 1874.

de soufre sont introduits au fond d'un tube de verre de 3^{cm} de diamètre et de 12^{cm} de hauteur environ, fermé généralement à sa partie supérieure par un bouchon de liège. Deux tubulures T et T' soudées latéralement servent,

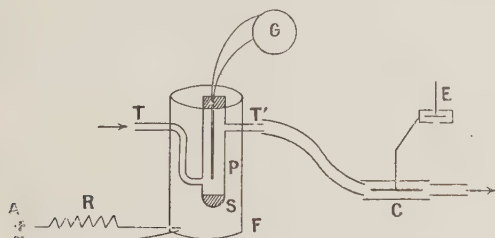


Fig. 11.

F, four à résistance; R, rhéostat; A, réseau d'accumulateurs;
P, pince thermoélectrique; G, galvanomètre; S, soufre;
C, condensateur; E, électromètre.

l'une à l'amenée de l'air, l'autre au départ des gaz de la combustion. Le tube est placé verticalement dans l'axe du four F décrit ci-dessus. Des écrans de carton d'amiante complètent la protection thermique. On envoie à travers le tube un courant d'air de débit constant, emprunté à la canalisation d'air comprimé. L'air traverse un détendeur-régulateur, un compteur à gaz, et, s'il y a lieu, un système de tubes filtrants et desséchants.

Dans ces conditions, on constate régulièrement l'apparition de la phosphorescence à une température voisine de 250°. Cette donnée ne doit être considérée que comme une indication moyenne, la pince thermoélectrique ou le thermomètre fixé par un bouchon dans l'axe du tube à soufre se trouvant dans une région où la température est loin d'être uniforme. La phosphorescence, en l'absence de courant d'air, prend l'aspect d'une petite tache d'un blanc bleuâtre localisée à la surface du soufre. Si l'on fait fonctionner le courant d'air, on voit la phospho-

rescence, comme dans le cas du phosphore, s'allonger dans le sens du courant gazeux, en prenant une forme conique analogue à celle d'une flamme. L'analogie est plus grande encore, si, augmentant le débit, on allonge la flamme : on peut alors y distinguer un cône intérieur bleuâtre et un cône extérieur gris. Le cône intérieur, regardé par-dessus dans toute sa longueur, semble une tache d'un bleu intense, dont la couleur rappelle la flamme bien connue de combustion du soufre.

Si l'on augmente beaucoup le courant gazeux, *la phosphorescence se sépare du soufre*, comme cela se produit avec le phosphore. Naturellement on ne peut augmenter beaucoup la longueur de la zone obscure sans chasser la phosphorescence dans une région du tube relativement froide où elle s'éteint. La phosphorescence se sépare aussi du soufre et s'éteint peu à peu si au moyen d'une trompe à fort débit on fait rapidement le vide dans l'appareil.

Ajoutons que dans le cas du soufre on peut réaliser une séparation de la phosphorescence dans des conditions qui rappellent de plus près encore le cas du phosphore. Nous avons dit (p. 51) que dans le dernier cas la colonne phosphorescente, siège de l'ionisation, peut être déplacée à volonté le long du tube par changement du débit. Cependant ceci n'a plus lieu si l'on élève la température en un point, par exemple si l'on engage le tube de verre dans un tube de porcelaine chauffé électriquement. On constate alors que, même aux très forts débits, un condensateur placé après le tube de porcelaine reçoit des charges importantes. La région chauffée sert d'amorce à la phosphorescence (et à l'ionisation), quelque grand que soit le débit. Avec le soufre on peut faire une expérience du même genre (expérience des deux fours). La phosphorescence étant chassée hors du tube et éteinte par un courant gazeux suffisamment rapide, il est pos-

sible de la faire reparaître *dans un second four* muni d'un regard. En regardant dans l'axe de ce four avec l'œil bien reposé, on voit une lueur blanchâtre dont l'aspect rappelle beaucoup celui de la colonne de phosphorescence du phosphore.

Recherche d'un oxyde inférieur. — Tous ces faits semblent rapprocher la phosphorescence du soufre de celle du phosphore. L'idée vient naturellement à l'esprit de chercher si, dans un cas comme dans l'autre, on n'a pas affaire à deux degrés d'oxydation, le soufre donnant d'abord un oxyde inférieur (correspondant à l'anhydride phosphoreux), puis un oxyde plus élevé, l'anhydride sulfureux (qui correspondrait à l'anhydride phosphorique).

Heumann (1), qui a fait une étude spéciale de la phosphorescence du soufre, a déjà émis l'idée que cette phosphorescence pourrait être liée à la formation d'un sous-oxyde. Pour Heumann, le sous-oxyde hypothétique serait le produit de la phosphorescence du soufre, et c'est à ce produit qu'il faudrait attribuer « l'odeur mixte de camphre, d'ozone et de persulfure d'hydrogène ». Heumann a cherché si parmi les produits de la phosphorescence du soufre on pourrait isoler un corps possédant pour chaque atome de soufre une quantité d'oxygène différente de deux atomes. Le résultat a été négatif. La phosphorescence du soufre est accompagnée d'oxydation, mais les traces d'oxyde produites correspondent toujours à la composition du gaz sulfureux.

Si l'on se laisse guider par l'analogie signalée plus haut, on est amené à penser que le sous-oxyde de soufre, s'il existe, doit se trouver parmi les produits qui précèdent la phosphorescence et non parmi ceux qui la suivent.

(1) Cf. HEUMANN, *Chem. Ber.*, t. XVI, 1883, p. 139.

Comme l'anhydride phosphoreux se forme directement aux dépens du phosphore, le sous-oxyde se formerait directement aux dépens du soufre, et c'est la combustion de ce sous-oxyde en gaz sulfureux qui serait accompagnée de phosphorescence. Il devenait donc nécessaire de recommencer les recherches de Heumann relatives aux gaz qui ont passé sur le soufre chauffé, mais avant la température de phosphorescence.

Nous avons essayé de condenser ces gaz dans un tube en U refroidi par de l'eau, ou par un mélange de glace et de sel. Il a été impossible de recueillir dans ces conditions aucune trace de liquide autre que de l'eau. On a fait alors une tentative de condensation plus énergique avec un long tube en U plongeant dans l'air liquide. L'expérience a duré 5 heures. Elle a consisté à faire passer un courant d'air (soigneusement desséché au moyen d'une colonne d'anhydride phosphorique et d'un mélange réfrigérant de glace et de sel) d'abord sur le soufre maintenu à une température légèrement inférieure à celle de la phosphorescence, puis dans un réfrigérant à eau, finalement dans le tube en U plongeant dans l'air liquide. A la fin de l'expérience, le tube à condensation contenait un peu de glace et d'anhydride carbonique solide. Ramené à la température ordinaire, il n'a donné lieu à aucun dégagement gazeux d'odeur caractéristique. Il ne s'y est donc condensé aucune trace du corps hypothétique de Heumann, possédant l'odeur mixte de camphre, d'ozone et de persulfure d'hydrogène.

Il est nécessaire de faire ici une remarque. Lorsqu'on chauffe le soufre au-dessous de la température de phosphorescence, au moment où il se dégage d'abondantes fumées on perçoit nettement une odeur très voisine de l'odeur de camphre. Brusquement, quand la phosphorescence s'allume, l'odeur de camphre disparaît et l'odeur d'ozone apparaît.

Cette dernière n'existe à aucun degré tant qu'il n'y a pas phosphorescence. L'odeur de camphre ne subsiste après phosphorescence et ne se mêle à l'odeur d'ozone que si les fumées de soufre sont très abondantes et la phosphorescence peu active (courant d'air très faible). Il y a donc lieu de séparer nettement ces odeurs, que Heumann semble avoir confondues. Si l'une d'elles doit être caractéristique du sous-oxyde hypothétique cherché par Heumann, c'est l'odeur de camphre seulement. C'est en nous guidant sur cette odeur que nous avons conclu à l'absence complète de corps condensable dans l'air liquide. Pendant toute la durée de l'expérience précitée, l'odeur de camphre a été nettement perceptible à la sortie du tube à condensation, en même temps que des fumées de soufre étaient visibles. Aucune trace d'odeur de camphre n'a été perçue quand le tube refroidi a été ramené à la température ordinaire. L'existence d'un sous-oxyde de soufre, dont l'oxydation serait accompagnée de phosphorescence, semble donc devoir être rejetée. L'odeur de camphre paraît appartenir aux vapeurs ou aux fumées de soufre elles-mêmes.

Recherche de l'ozone. — Quant à l'odeur d'ozone, qui apparaît au moment de la phosphorescence, elle appartient véritablement à ce gaz, comme le montrent les expériences suivantes :

Un papier à iodure de potassium amidonné, préparé fraîchement, bleuit rapidement et fortement quand on le place dans le courant gazeux au delà de la phosphorescence. Une lame d'argent brillante noircit rapidement dans les mêmes conditions, tandis qu'un papier de sous-acétate de plomb reste parfaitement blanc pendant une heure, indiquant l'absence d'hydrogène sulfuré, confirmée par l'absence d'odeur. Les joints en caoutchouc doivent être bannis des appareils, car ils sont très rapidement

corrodés par l'ozone. En faisant barboter les gaz dans un laveur à eau, on obtient un liquide qui garde plusieurs heures une très faible odeur d'ozone.

On peut donc considérer comme établi que la phosphorescence du soufre est accompagnée d'une production intense d'ozone. Dans l'expérience des deux fours, signalée plus haut, où l'on fait reparaître la phosphorescence par un nouveau chauffage, on fait aussi apparaître l'odeur d'ozone. Nous n'avons pas procédé à un dosage de l'ozone, mais la quantité de ce gaz qui est produite par la phosphorescence du soufre est supérieure à celle qui est produite par le phosphore. Il est très remarquable que cette production d'ozone ait lieu à une température indiquée par la plupart des auteurs, comme la température de destruction de l'ozone. Avec différents dispositifs, la température d'apparition ou de disparition de la phosphorescence a varié de 185° à 267°. Cette température semble dépendre des quantités de matière oxydable et d'oxygène en présence (1).

Phosphorescence et combustion du soufre. — D'après ce qui précède, la phosphorescence du soufre a un trait commun avec celle du phosphore, c'est la production de quantités notables d'ozone. Ceci amène à se demander si elle ne serait pas due, elle aussi, à une combustion vive portant sur de très faibles quantités de matières. Dans le cas du phosphore, la matière combustible est l'anhydride phosphoreux. Dans le cas du soufre, nous avons vu plus haut que rien n'autorise à admettre l'existence d'un oxyde inférieur. Il reste l'hypothèse très simple que la phospho-

(1) Sous une pression de 18^{cm} de mercure, la phosphorescence apparaît quand le courant de chauffe est de 3 ampères environ. Si l'on fait une rentrée d'air, la phosphorescence disparaît, et, pour la faire reparaître, il est nécessaire de faire passer dans le four plus de 5 ampères.

rescence du soufre est une combustion de la vapeur de soufre, combustion portant sur des traces de matières trop petites pour que la chaleur dégagée puisse amorcer une réaction de masse.

Cette explication semble devoir être admise pour les raisons suivantes. Nous avons déjà signalé l'analogie d'aspect entre la flamme de phosphorescence et la flamme de combustion du soufre. Ajoutons que la flamme de phosphorescence ne s'obtient pas en l'absence de soufre. C'est ainsi que dans l'expérience des deux fours on n'arrive à rallumer la phosphorescence dans le deuxième four que s'il y pénètre des fumées visibles de soufre. De plus, comme l'a observé Heumann, et comme nous avons pu le vérifier, les produits de la phosphorescence du soufre sont les mêmes que ceux de sa combustion. Si l'on fait barboter longtemps les gaz issus de la phosphorescence dans un flacon laveur à eau, cette eau retient de l'acide sulfureux, facile à déceler au moyen du permanganate, et des traces d'acide sulfurique provenant sans doute d'une oxydation par l'ozone. Les quantités formées sont très faibles, car on peut entretenir pendant plusieurs heures la phosphorescence de quelques grammes de soufre. D'ailleurs, si la température n'est pas très élevée, les gaz issus de la phosphorescence possèdent une odeur d'ozone très pure, entièrement exempte de l'odeur de gaz sulfureux. Ce dernier ne se forme donc qu'à l'état de traces ⁽¹⁾. Enfin la phosphorescence s'observe, d'après Heumann, non seulement sur le soufre, mais sur divers composés sulfurés, et il semble qu'elle s'observe d'autant mieux que ces composés perdent plus facilement leur soufre ⁽²⁾. De tous ces arguments il paraît ressortir que la phosphorescence apparente du soufre est une combustion de la vapeur de soufre.

⁽¹⁾ Cf. MOISSAN, *Comptes rendus*, t. CXXXVII, 1903, p. 547.

⁽²⁾ Cf. plus loin, p. 97.

Recherche de l'ionisation. — Nous avons dit que dans le cas du phosphore on voit apparaître simultanément la phosphorescence, l'ionisation et l'ozone. Dans le cas du soufre également la phosphorescence est corrélative d'une formation d'ozone. Il reste à voir si l'on constate aussi des phénomènes d'ionisation.

A cet effet, le tube de dégagement T' est relié par une canalisation en verre, longue de 45^{cm} environ, à un petit condensateur cylindrique, muni d'un tube de garde, et relié à l'électromètre. Le condensateur, dont la capacité est voisine de 7 unités, est chargé à un potentiel de 90 volts, au moyen d'une boîte d'accumulateurs. On a généralement employé des potentiels négatifs, mais on s'est toujours assuré que les phénomènes ne changent pas de caractère avec le signe du champ. Le débit gazeux est de 1 litre en 39 secondes, ce qui correspond à une vitesse linéaire de 75^{cm} à la seconde.

Dans ces conditions, la phosphorescence étant allumée et la température voisine de 200°, il est impossible de déceler à l'électromètre aucun courant. On peut maintenir l'électromètre isolé pendant plusieurs minutes sans obtenir aucune déviation. Ce résultat négatif s'observe pour les charges des deux signes. Il est indépendant de l'état d'humidité de l'air, et demeure vrai soit qu'on emploie de l'air desséché et filtré, soit qu'on emploie de l'air directement puisé au détendeur. L'expérience a été refaite un grand nombre de fois, dans des conditions variées de débit et de distance entre le tube à soufre et le condensateur. Elle a toujours conduit à cette conclusion : la flamme de phosphorescence du soufre n'est accompagnée d'aucune ionisation.

Une objection se présente pourtant à l'esprit. Peut être la phosphorescence donne-t-elle exclusivement des ions de grande mobilité qui disparaissent intégralement pendant le temps mis par le gaz pour aller du tube à soufre au

condensateur. Cette hypothèse est peu plausible *a priori*, puisque le temps dont il s'agit est de l'ordre de 1 ou 2 secondes, et que d'ailleurs la présence d'air humide, chargé de fumées abondantes, semble plutôt favorable à la formation de gros ions.

Pour dissiper tout doute, nous avons remplacé le petit condensateur utilisé jusqu'ici par un condensateur de dimensions plus grandes en tube de cuivre rouge sans soudure. La construction de ce tube (*fig. 12*) permet

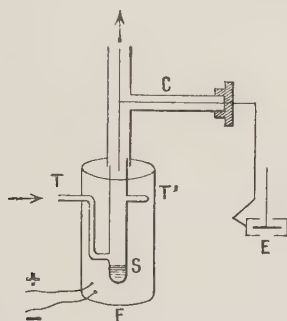


Fig. 12.

d'abriter les isolants contre l'échauffement ; il suffit de placer en C un large tampon de coton mouillé. On peut alors mettre le condensateur verticalement au-dessus du tube à soufre, maintenu ouvert à sa partie supérieure et fermé en T'. Bien qu'on n'utilise aucun joint, la plus grande partie des gaz de la phosphorescence est chassée à travers le condensateur, si celui-ci est placé, comme l'indique la figure 12, aussi près du tube que possible. Dans ces conditions, comme précédemment, l'électromètre reste rigoureusement immobile au moment où la phosphorescence s'allume et pendant tout le temps qu'elle se maintient. Aucun effet appréciable n'existe, même si en forçant beaucoup le courant gazeux on allonge la phosphorescence au point qu'elle atteigne la partie inférieure du condensateur.

Nous énoncerons donc le résultat suivant : la flamme de phosphorescence du soufre est dépourvue de toute conductibilité.

Ce résultat avait déjà été entrevu par Elster et Geitel ⁽¹⁾, qui ont trouvé que la phosphorescence du soufre ne donne pas d'ionisation sensible dans les conditions où le phosphore donne des effets intenses. Mais ces auteurs n'ont énoncé ce résultat que sous réserve. Ils ont opéré avec des appareils de sensibilité restreinte et n'excluent pas l'idée d'une ionisation très faible appréciable pour des instruments plus sensibles. Schenck, Mihr et Banthien ⁽²⁾ ont refait ces expériences et ont abouti aux mêmes conclusions. Nous avons tenu à établir le fait en toute rigueur. L'électromètre dont nous nous sommes servi avait une sensibilité de 1800 divisions par volt. On peut maintenir l'instrument isolé sous 90 volts pendant 3 minutes sans constater, avec la phosphorescence du soufre, aucun courant. Nous pouvons donc dire que la non-conductibilité de la flamme de phosphorescence du soufre est une propriété rigoureusement établie. Cette flamme constitue, à notre connaissance, le premier exemple de flamme isolante.

Flamme de combustion du soufre. — Une conséquence à tirer de là est qu'il est impossible de maintenir le parallélisme hypothétique, signalé au début, entre le cas du soufre et celui du phosphore.

Avec le phosphore, ionisation, phosphorescence et ozone sont liés étroitement.

Avec le soufre, nous avons encore une phosphorescence avec production d'ozone, mais sans production d'ions.

⁽¹⁾ J. ELSTER et H. GEITEL, *Ann. de Phys.*, t. XXXIX, 1890, p. 321.

⁽²⁾ R. SCHENCK, F. MIHR et H. BANTHIEN, *Loc. cit.*, p. 1510.

Un deuxième point semble plus important. Si la phosphorescence, comme nous l'admettons, est une combustion de la vapeur de soufre, on doit s'attendre à ce qu'elle offre les mêmes caractères que la combustion vive du soufre. Puisque la phosphorescence ne produit pas d'ions, on doit penser que la flamme de combustion du soufre est, elle aussi, dépourvue de conductibilité. L'expérience, ainsi qu'on va le voir, confirme cette prévision.

Au cours des expériences qu'on vient de lire sur la phosphorescence du soufre, il est arrivé maintes fois qu'à la suite d'un chauffage excessif le soufre a pris feu, la flamme bleue caractéristique venant remplacer la flamme pâle de phosphorescence. A plusieurs reprises on a réalisé cette transformation volontairement, dans l'intention de contrôler le fonctionnement de l'appareil en y envoyant des gaz supposés conducteurs à la place des gaz isolants. Les résultats se sont montrés très irréguliers. Lorsque le passage de la phosphorescence à la combustion vive était obtenu par surchauffe dans le four électrique, généralement au moment où la combustion se déclarait, on obtenait une déviation de l'électromètre. Dans d'autres cas, l'électromètre restait immobile avec la flamme de combustion comme avec la flamme de phosphorescence.

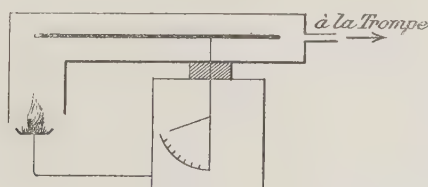


Fig. 13.

Pour élucider la cause de ces variations, on a eu recours à un dispositif aussi simple que possible, dont le schéma est indiqué par la figure 13.

Un électroscope à feuille d'aluminium du type Benoist

est surmonté d'un condensateur cylindrique dont l'armature intérieure est reliée au bouton, l'armature extérieure à la cage de l'électroscope. A l'aide d'une trompe à eau on peut aspirer à travers le condensateur les gaz issus de la combustion du soufre. Celui-ci brûle dans une petite nacelle d'aluminium reliée à la cage de l'électroscope et surmontée d'un chapeau métallique par où se fait l'aspiration des gaz. La position de la feuille s'observe à distance au moyen d'un viseur à long foyer.

Si au moyen d'un bec Bunsen on chauffe la coupelle d'aluminium jusqu'à la température d'inflammation du soufre et qu'on la transporte ensuite rapidement sous le chapeau d'aspiration, on constate que la divergence de la feuille demeure stationnaire. Le résultat est indépendant du signe de la charge. Il n'est pas rare pourtant de voir la feuille d'aluminium tomber de quelques divisions pendant la première minute, mais ensuite l'isolement demeure pratiquement parfait, la chute initiale de la feuille se faisant d'ailleurs d'une façon saccadée, comme sous l'effet d'aigrettes. Si la quantité de soufre employée n'est pas trop grande et si l'on a évité un échauffement excessif, la chute initiale peut être insignifiante et le soufre brûle pendant plusieurs minutes sans donner lieu à une déperdition supérieure à la déperdition spontanée. Cette expérience met hors de doute le caractère isolant de la flamme du soufre.

On peut aller plus loin. Si l'on veut éliminer l'objection des petits ions à disparition rapide, il est possible de faire une expérience plus démonstrative encore en l'absence de tout courant gazeux. A l'électrode centrale du condensateur on suspend un petit plateau de cuivre, de quelques centimètres de diamètre, et l'on place la coupelle d'aluminium à 5^{mm} ou 6^{mm} au-dessous de ce plateau (*fig. 14*). La flamme du soufre vient alors *au contact* du plateau

chargé, et l'on a en S un petit condensateur dont les armatures sont séparées par une flamme aplatie. Même en chargeant l'électroscope et le plateau de cuivre à un potentiel de plus de 1000 volts, on constate une stabilité tout à fait remarquable de la feuille d'aluminium. A vrai

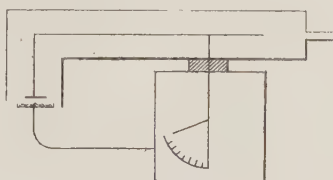


Fig. 14.

dire, on arrive difficilement à ce que la feuille demeure tout à fait immobile, et souvent la décharge par aigrettes devient très gênante. Mais s'il n'est pas possible d'affirmer, dans ces conditions extrêmes, que la déperdition est rigoureusement nulle, il semble que la chute observée s'explique très bien par des effets parasites. Le principal est, sans contredit, la décharge par convection. De fait, après une combustion un peu prolongée, le plateau de cuivre se trouve recouvert de gouttelettes noirâtres, à réaction fortement acide, et donnant avec le chlorure de baryum un précipité blanc très abondant. Il s'agit certainement de traces notables d'acide sulfurique, dont la formation pendant la combustion du soufre est un fait acquis ⁽¹⁾. Ces particules conductrices, condensées sur les fumées de soufre ou sur l'humidité de l'atmosphère, expliquent très bien la décharge irrégulière par convection signalée plus haut. Ajoutons que les effets perturbateurs s'observent surtout quand la température est élevée, et l'on sait que cette circonstance favorise la formation de l'acide sulfurique. D'ailleurs, si l'on emploie des potentiels qui

(¹) Voir HEMPEL, *Ber.*, t. XXIII, 1890, p. 1455.

tout en restant très notables n'atteignent pas des valeurs extrêmes, les effets parasites sont énormément diminués et la chute de la feuille arrive à ne plus dépasser d'une façon sensible la chute spontanée. Dans tous les cas, le contraste est extrême entre l'effet d'une flamme de soufre même intense et l'effet d'une flamme de gaz ordinaire même tout à fait réduite. La première donne une chute insensible ou nulle; la seconde, une chute rapide et presque immédiate.

Le résultat qui précède a permis de se rendre compte des effets observés à l'électromètre quand on étudie la flamme de combustion du soufre. Dans les conditions normales, c'est-à-dire quand la température ne dépasse pas beaucoup la température d'inflammation du soufre (363°) ⁽¹⁾, l'électromètre reste rigoureusement au zéro, comme avec la flamme de phosphorescence. Ce résultat est indépendant du signe de la charge mise sur les condensateurs, indépendant de la distance de ceux-ci au tube à combustion. Il se vérifie tout aussi bien avec le condensateur de cuivre rouge placé immédiatement au-dessus du tube où brûle le soufre. Les effets perturbateurs dus aux aigrettes ne s'observent pas, sans doute à cause de la faiblesse relative des potentiels employés (90 volts).

Mais il suffit d'élever la température, soit en augmentant le courant de chauffe dans le four, soit en augmentant le débit d'air et avec lui la chaleur de combustion, pour atteindre rapidement un régime où l'ionisation apparaît. Cette ionisation, d'abord très faible, augmente avec une vitesse extraordinaire quand la température augmente. La température vraie est difficile à mesurer, car elle varie beaucoup dans l'épaisseur de la flamme, et présente un maximum lui-même variable le long du jet d'air injecté dans la vapeur de soufre ainsi

⁽¹⁾ Cf. MOISSAN, *Loc. cit.*

qu'aux endroits où ce jet rencontre la paroi. Il n'y a aucune invraisemblance à croire que l'ionisation dont il s'agit ici est d'origine purement thermique. Elle se rattache à l'émission de charges par les corps incandescents. Après les expériences où l'ionisation a atteint des valeurs notables, on a pu constater un ramollissement et une déformation du verre. En rapprochant ce fait de l'accroissement extrêmement rapide avec la température si souvent signalé dans l'ionisation par incandescence, on est en droit d'admettre qu'il s'agit bien d'un phénomène thermique. Étant donnée la grande quantité de chaleur dégagée par l'oxydation du soufre, on conçoit qu'il faille opérer à débit très modéré si l'on veut observer sans perturbation le caractère isolant de la flamme du soufre (1).

Au cours de ces expériences, on a été amené à faire la constatation suivante : tant qu'on a la flamme de phosphorescence, il ne se produit dans les flacons laveurs aucun brouillard sensible. Sitôt que la flamme de combustion s'amorce, la partie supérieure des flacons laveurs s'emplit d'un nuage épais. Il ressort de là que la combustion du soufre, si elle ne donne pas lieu à des centres chargés, fournit néanmoins en grande quantité des centres de condensation.

Conclusion. — L'oxydation du soufre donne lieu à des phénomènes très différents de ceux que donne l'oxydation du phosphore. Il faut renoncer à trouver un lien entre la nature chimique de la réaction et l'apparition de

(1) Cette remarque s'applique aux expériences où, postérieurement à la publication des résultats ci-dessus, on a encore cru constater une conductibilité des fumées produites par la combustion du soufre. Voir M. DE BROGLIE, *Comptes rendus*, 1909. Le caractère isolant de la flamme du soufre paraît aussi avoir été observé incidemment par G.-C. Schmidt, *Ann. der Phys.*, t. X, 1903, p. 704. Mais cet auteur conclut malgré tout à la formation d'ions dans la combustion du soufre.

la conductibilité. Non seulement l'oxydation n'entraîne pas conductibilité quand elle a lieu sans luminescence (oxydation du phosphore en anhydride phosphoreux), mais il peut en être de même des oxydations accompagnées de phosphorescence ou de flamme (cas du soufre).

3. — Phosphorescence de l'arsenic.

Introduction. — La phosphorescence de l'arsenic au voisinage de 200° a été signalée par Joubert et constatée depuis par différents observateurs. L'expérience peut se faire avec l'arsenic noir pulvérisé. Lorsqu'on chauffe cette substance à l'air libre sur une lame de laiton placée dans un bec Bunsen, on observe une phosphorescence faible à température relativement élevée. Cette phosphorescence disparaît très vite au refroidissement; l'arsenic pulvérisé prend une couleur brune terreuse, due sans doute à une interposition d'oxyde. La substance se prête alors difficilement à une seconde expérience; il faut élever la température jusqu'au voisinage du rouge. L'arsenic métallique pur, conservé en fragments sous l'eau et présentant une surface d'éclat nettement métallique, donne une phosphorescence plus vive, s'enflamme facilement, et, quand la flamme de combustion s'éteint, il subsiste une phosphorescence très durable, avec fumées et odeur alliée, même quand la lame s'est fortement refroidie.

Il était important d'étudier ce phénomène en le rapprochant autant que possible de la phosphorescence du phosphore. Nous nous sommes proposé de rechercher :

- 1° Si la phosphorescence de l'arsenic, comme celle du phosphore, s'accompagne d'une production d'ozone ;
- 2° Si elle donne lieu à des phénomènes d'ionisation.

Recherche de l'ozone. — Un fragment d'arsenic métallique est placé au fond d'un tube à combustion muni d'un thermomètre (0°-450°), et le tout placé dans le four

électrique vertical. Un courant d'air entraîne les gaz de la phosphorescence à travers un condensateur destiné aux mesures électrométriques et de là, par un tube de verre, dans un flacon laveur et un tuyau de dégagement. Le laveur contient de l'iodure de potassium amidonné, et dans le tube de verre on place deux fragments de papier imprégnés de la solution iodurée.

La phosphorescence apparaît au moment où le thermomètre marque 260° (1). Elle a l'aspect d'un nuage blanchâtre surmontant l'arsenic, assez analogue à la phosphorescence du phosphore. Jamais elle ne présente l'aspect d'une flamme à cône caractéristique comme la phosphorescence du soufre. En même temps que la phosphorescence apparaît, on constate l'apparition dans le tube à combustion et dans les différentes parties de l'appareil d'un léger dépôt blanc, qui va en augmentant jusqu'à parfaite opacité. Simultanément, d'épais nuages se forment dans le laveur de sortie. Le fait que la phosphorescence est liée à une oxydation se manifeste ici immédiatement. L'on peut voir, à l'endroit où le jet d'air pénètre dans la vapeur d'arsenic, tourbillonner une foule de poussières solides au sein même de la phosphorescence. Ces poussières et le dépôt blanc qu'elles forment sont de l'anhydride arsénieux octaédrique, nettement discernable sous le microscope.

On a fait différentes expériences de phosphorescence en ayant soin de placer les papiers ozonoscopiques à la partie supérieure des tubes de verre traversés par le courant gazeux, afin d'éviter qu'ils se recouvrent d'anhydride arsénieux (ce dernier, à cause de sa grande densité, se dépose presque intégralement à la partie inférieure des tubes). Aucune trace de coloration n'a été observée ni

(1) Au refroidissement, elle n'est pas encore entièrement disparue quand le thermomètre marque 130°.

sur les papiers ni dans le laveur après des expositions de 20 à 25 minutes où l'on maintenait une phosphorescence intense au voisinage de 400° (la température a varié de 380° à 420°). Les mêmes papiers donnent avec le phosphore des effets très nets en quelques secondes. La phosphorescence de l'arsenic n'est donc pas accompagnée de formation d'ozone. Il est impossible de déceler à l'odeur la moindre trace d'ozone à la sortie de l'appareil.

Le même résultat subsiste avec la flamme de combustion vive de l'arsenic. En élevant la température d'une façon notable, on enflamme un fragment d'arsenic à l'entrée de l'allonge A (fig. 15). Le papier ioduré est

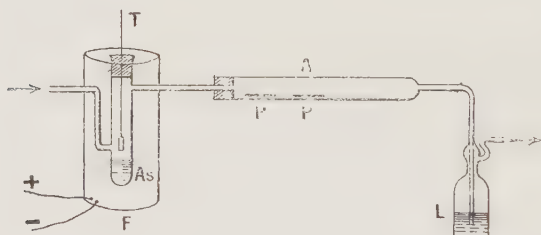


Fig. 15.

As, arsenic; T, thermomètre; A, allonge; P, P, papier ozonoscopique; L, laveur à KI; F, four à résistance.

placé en P. Ce papier reste rigoureusement blanc après 20 à 25 minutes de combustion. Le même papier est impressionné en 2 à 3 minutes par un petit bâton de phosphore peu phosphorescent. Nous concluons de là que l'oxydation de l'arsenic, soit sous forme de phosphorescence, soit sous forme de combustion, ne produit pas d'ozone. C'est une première différence avec le cas du phosphore.

Recherche de l'ionisation. — Pour cette recherche, nous nous sommes placés tout de suite dans les conditions les plus extrêmes, en utilisant un condensateur pouvant se mettre immédiatement sur le tube à combustion. On

a utilisé à cet effet l'appareil de la figure 12 ; ses dimensions sont les suivantes : $l = 16^{\text{cm}}, 5$; $2b = 28^{\text{mm}}$; $2a = 5^{\text{mm}}$. Les isolants se trouvent à l'extrémité d'un tube latéral long de $16^{\text{cm}}, 5$ et brasé sur le tube principal. On peut refroidir le tube latéral au moyen d'un tampon d'ouate mouillé et assurer ainsi la constance de l'isolement. Le condensateur est joint au tube à combustion par un raccord de caoutchouc également refroidi. Dans ces conditions, on peut produire la flamme de phosphorescence très près de l'appareil de mesure, et on est certain de ne pas laisser échapper les petits ions, s'il s'en forme pendant la réaction.

De nombreuses expériences ont été faites, sur les ions positifs et négatifs, en mettant sur le condensateur un potentiel de ± 90 volts. Le courant gazeux qui traverse le tube est modéré. En l'absence de toute réaction, l'électromètre isolé présente une déviation spontanée de 10 à 15 divisions par minute. Quand la réaction a lieu, les effets observés ne dépassent pas cet ordre, et doivent par suite être considérés comme nuls.

Ces expériences permettent d'affirmer que la phosphorescence de l'arsenic ne produit pas d'ions en quantité appréciable. Les effets très faibles qu'on observe parfois sont certainement dus à des élévations de température. Ils n'apparaissent qu'accidentellement, lorsqu'on a procédé à un chauffage trop fort pour amorcer la phosphorescence, ou lorsqu'on emploie des débits d'air pour lesquels la réaction s'accélère d'elle-même. Nous avons déjà fait une remarque du même genre à propos de la flamme du soufre : elle n'est parfaitement isolante que si la température demeure modérée. Dans le cas de l'arsenic, la température critique, à partir de laquelle les effets d'ionisation apparaissent, semble inférieure à la température d'inflammation proprement dite et compatible encore avec un régime de phosphorescence.

C'est ce que confirme l'observation de la combustion vive de l'arsenic. Il nous a été impossible d'obtenir avec ce métalloïde une combustion vive sans ionisation intense. Les premières observations ont été faites à l'électroscope, en brûlant un fragment d'arsenic à l'air libre dans les mêmes conditions où nous avons étudié la flamme du soufre : quel que soit le signe de la charge, la décharge est instantanée et complète. Par contre, sitôt que la combustion vive cesse et que l'arsenic dégage seulement des fumées phosphorescentes, l'électroscope demeure immobile. Avec l'électromètre, l'expérience donne le même résultat. En chauffant très fortement le four à résistance, on arrive aisément à amorcer dans un tube de verre la flamme de combustion de l'arsenic. Immédiatement, l'électromètre donne des déviations énormes, le spot sort de l'échelle en 3 ou 4 secondes. Si alors on éteint le four et qu'on laisse l'appareil se refroidir lentement, on voit que les effets restent très gros jusqu'à l'instant où la flamme disparaît pour céder la place à la phosphorescence. A partir de ce moment, on n'observe plus à l'électromètre que les déviations insignifiantes dont il a été question plus haut. L'absence d'ionisation dans la phosphorescence de l'arsenic nous paraît ainsi un fait établi ⁽¹⁾.

(1) Nous avons cherché à nous rendre compte des températures atteintes dans la phosphorescence et la combustion de l'arsenic. Un couple Pt-Pt iridié a été étalonné entre le point d'ébullition de l'eau et le point de fusion de l'aluminium. Ce couple a indiqué au moment de l'apparition de la flamme une température voisine de 400° et, quand la flamme est allumée, une température s'élevant rapidement au-dessus de 700°. Ces indications n'ont naturellement qu'une valeur relative au point où se trouve située la soudure du couple. Elles montrent toutefois qu'on se trouve tout à fait dans la région où les effets d'ionisation thermique deviennent gros, même avec le verre. D'ailleurs, il nous est souvent arrivé de constater sur les tubes à combustion une fois refroidis des flexions et des boursouflures. Parfois même ils ont été percés par attaque de l'arsenic brûlant. L'ionisation par incandescence peut devenir énorme dans ces conditions.

Ajoutons que l'arsenic phosphorescent, comme le soufre brûlant, donne d'épais nuages dans les flacons laveurs. Ces nuages paraissent plus intenses avec la phosphorescence qu'avec la combustion; ils n'augmentent pas quand la température s'élève.

3. *Remarques chimiques concernant l'oxydation de l'arsenic.* — L'analogie chimique du phosphore et de l'arsenic nous avait donné tout d'abord à penser que l'oxydation de l'arsenic, comme celle du phosphore, se faisait en deux temps, et qu'à côté de l'anhydride arsénieux, produit immédiatement visible de la combustion de l'arsenic, on devait trouver, comme second degré d'oxydation, l'anhydride arsénique. L'absence d'ionisation et l'absence d'ozone ont déjà montré que l'analogie dont nous parlons, si elle existe, ne se poursuit pas dans le détail. L'étude chimique confirme ce résultat. Elle montre que l'anhydride arsénique est bien présent dans les produits d'oxydation de l'arsenic, mais qu'il y joue un rôle tout autre que l'anhydride phosphorique dans les produits d'oxydation du phosphore.

Recherche de l'anhydride arsénique. — Cet anhydride n'a jamais été signalé, à notre connaissance, comme se formant par oxydation directe de l'arsenic. Voici comment s'expriment à ce sujet Willm et Hauriot, dans leur *Traité de Chimie*, t. I, p. 604 :

« Tandis que la combustion du phosphore fournit l'anhydride phosphorique, celle de l'arsenic ne donne jamais que l'anhydride arsénieux, et l'on n'obtient l'anhydride arsénique qu'en soumettant l'acide arsénique à l'action du rouge sombre. »

Gmelin-Kraut, lui aussi (t. III, fasc. 5, p. 454), ne signale d'autre mode de formation de l'anhydride arsénique que la déshydratation de l'acide.

Moissan, dans son *Traité de Chimie* (t. I, p. 840), indique bien l'oxydation directe de l'arsenic ou de l'anhydride arsénieux par l'oxygène, mais les travaux de Berthelot auxquels il se réfère ne signalent cette oxydation qu'en milieu aqueux.

Nous considérons donc comme très peu probable la présence de l'anhydride arsénique dans les produits de combustion de l'arsenic. Si nous avons néanmoins entrepris cette recherche, c'est d'abord, à cause de l'analogie avec le phosphore signalée plus haut et aussi à cause de l'analogie avec le soufre qui donne en brûlant des traces d'acide sulfurique.

Afin de déceler l'anhydride arsénique même à l'état de traces, nous avons employé son réactif le plus sensible, l'azotate d'argent. Nous avons vérifié qu'en dissolvant dans l'eau distillée une quantité infime d'anhydride arsénique, on obtient par l'azotate d'argent un précipité rouge brique très intense. L'acide arsénieux ne donne rien dans ces conditions, même s'il est présent en quantités notables. Délayant quelques grammes d'anhydride arsénieux dans l'eau et filtrant, on obtient une liqueur qui ne donne aucun précipité avec l'azotate d'argent. Ajoutant un grain d'anhydride arsénique, on a immédiatement un précipité très net. L'azotate d'argent convient donc très bien à la recherche de l'acide arsénique dans les flacons laveurs mis sur le trajet des gaz de la phosphorescence : la présence d'acide arsénieux en faible quantité ne modifie pas la sensibilité de la réaction. Au point de vue quantitatif, la précipitation de l'acide arsénique dans ces conditions n'est pas rigoureusement complète ⁽¹⁾. Elle est toutefois bien suffisante pour un dosage approché.

EXPÉRIENCES QUALITATIVES. A. *Combustion vive*. — L'arsenic métallique, dont nous nous sommes servi, était

(¹) Cf. ROSE, *Traité de Chimie analytique*, t. I, p. 397.

conservé depuis très longtemps sous l'eau. Cette eau donnait une réaction très nette avec l'azotate d'argent. Avant chaque expérience, on lavait le fragment d'arsenic utilisé à l'eau distillée, jusqu'à ce que les eaux de lavage ne contiennent plus trace d'acide arsénique. Un fragment d'arsenic bien lavé et séché est placé à l'origine d'un tube de verre long de 55^{cm} débouchant dans un flacon de Durand à demi rempli d'eau distillée. Cette eau est assez pure pour ne donner aucun louche avec l'azotate d'argent.

On chauffe alors le fragment d'arsenic jusqu'à inflammation. Un courant d'air sert à la fois à entretenir la combustion et à entraîner les gaz dans le flacon laveur. On attend que tout l'arsenic soit consumé et on laisse refroidir.

Après l'opération, l'allonge de verre est remplie d'un abondant dépôt d'anhydride arsénieux. Si la combustion a été conduite trop vite, on y trouve aussi un sublimé noir d'arsenic. Le flacon de Durand est également souillé d'un peu d'anhydride arsénieux.

On filtre l'eau du flacon laveur. Elle ne donne avec l'azotate d'argent qu'un louche grisâtre, extrêmement faible si le débit est resté modéré.

On lave alors l'allonge de verre avec très peu d'eau distillée. Après filtration, le liquide donne, par l'azotate d'argent, un précipité rouge brique abondant. La première goutte donne un précipité intense, et, après filtration, on peut obtenir des précipités encore très nets par addition de nouvelles gouttes de réactif. L'opération du lavage est répétée jusqu'à ce que les eaux de lavage ne fournissent plus de précipité. Tous les précipités obtenus sont solubles dans l'acide azotique étendu, dans l'ammoniaque et dans l'hyposulfite de soude.

B. Phosphorescence. — On a refait les mêmes expériences en maintenant, au lieu de la combustion vive, un

régime de phosphorescence. L'arsenic est placé dans une nacelle de porcelaine à l'entrée de l'allonge déjà employée, ou chauffé électriquement dans un tube de verre raccordé à l'allonge. Dans ce cas, il faut examiner pour recherche de l'acide arsénique : 1° le flacon de Durand ; 2° l'allonge ; 3° le tube à combustion lui-même.

Nous avons constaté invariablement que le flacon de Durand donne une réaction faible ou douteuse, l'allonge une réaction très nette et le tube à combustion une réaction généralement intense qui disparaît seulement par des lavages répétés.

Il faut conclure de là que l'oxydation de l'arsenic, soit sous le régime de flamme, soit sous le régime de phosphorescence, s'accompagne d'une formation d'anhydride arsénique. Cet anhydride se dépose principalement aux lieux les plus voisins du point où se fait la combustion.

A plusieurs reprises, nous avons constaté le fait suivant : Lorsqu'on procède à l'oxydation lente de l'arsenic (phosphorescence faible), le tube se remplit peu à peu d'un dépôt blanc d'anhydride arsénieux. Lorsque l'oxydation est terminée (phosphorescence éteinte), on peut, en forçant un instant la chauffe, chasser rapidement l'anhydride arsénieux par sublimation. En examinant le tube refroidi, on observe alors sur la paroi de verre, près de l'endroit où se faisait la combustion, de petites taches déliquescentes, ressemblant plus ou moins à des étoiles à quatre branches et qui représentent, selon toute probabilité, l'anhydride arsénique partiellement hydraté. Dissoutes dans l'eau, ces taches donnent un précipité très intense avec l'azotate d'argent.

EXPÉRIENCES QUANTITATIVES. — *Dosages.* — On a cherché à se rendre compte de la proportion d'arsenic qui, à la fin de la combustion, se trouve à l'état arsénique.

On a employé pour cela une solution d'azotate d'argent titrée renfermant 9^g, 89 d'azotate d'argent cristallisé dissous dans 40^{cm³} d'eau distillée.

Le réactif a été versé goutte à goutte à l'aide d'un compte-gouttes jaugé : 100 gouttes = 5^{cm³}, 5.

Les lavages ont toujours été poussés jusqu'à complet épuisement de l'acide arsénique.

Voici les résultats d'une expérience de *combustion vive* où l'on a trouvé très peu d'anhydride arsénique :

I. — *Combustion. Poids d'arsenic brûlé* : 3^g, 077.

Flacon de Durand	louche grisâtre négligeable
Première eau de lavage de l'allonge.	3 gouttes
Deuxième eau de lavage de l'allonge.	1,5 »
Nacelle	néant
Total.	4,5 gouttes

Poids d'arsenic arsénique. $\frac{5,5}{100} 4,5 \frac{9,89}{40} \frac{75}{510} =$ sensiblement 0^g, 009

Rapport à l'arsenic total. $\frac{1}{3,40}$ environ

Voici les résultats d'une expérience de *phosphorescence* qui a donné un résultat plus fort :

II. — *Phosphorescence. Poids d'arsenic brûlé* : 3^g, 495.

Flacon de Durand	louche très léger
Première eau de lavage de l'allonge.	3 gouttes
Deuxième »	3 »
Troisième »	1,5 »
Première eau de lavage du tube	4 »
Deuxième »	4 »
Troisième »	2 »
Quatrième »	néant
Total	17,5

Poids d'arsenic arsénique. 0^g, 036

Rapport à l'arsenic total. $\frac{1}{100}$ environ

L'expérience qui nous a fourni le rendement le plus gros est une expérience de combustion dans l'oxygène pur. Nous avons opéré avec un débit d'oxygène très faible (2 bulles à la seconde); malgré cela, il est impossible dans l'oxygène pur de maintenir un régime de phosphorescence, et la combustion se fait toujours avec flamme. La température reste d'ailleurs assez basse. La réaction s'amorce à 310°; on éteint aussitôt le four, et l'oxydation continue d'elle-même, la température baissant lentement pendant une demi-heure jusque vers 100°-110°.

Cette expérience a été faite dans des conditions favorables. La combustion a été complète; à la fin de l'opération, il ne restait aucune trace d'arsenic métallique, mais le fond du tube s'était fendillé par suite de la formation d'un enduit vitreux. On a brisé le tube et on a épuisé les fragments par l'eau distillée. L'azotate d'argent, au lieu d'être versé au compte-gouttes, a été versé à l'aide d'une burette graduée.

III. — Combustion dans l'oxygène.

Poids d'arsenic brûlé : 10^g, 22.

Flacon de Durand	précipité faible
Lavage de l'allonge (3 lavages)	13 gouttes
Lavage du tube (17 lavages)	189 »
Total	202 »
AzO ³ Ag consommé (lu à la burette) ..	9 ^{cm} ³ , 4
Poids d'arsenic arsénique	0 ^g , 345
Rapport à l'arsenic total	$\frac{1}{30}$ environ

On voit qu'ici la proportion d'arsenic qui passe à l'état d'anhydride arsénique est loin d'être négligeable. Le rendement de 3 pour 100 est certainement estimé par défaut; d'abord parce que l'épuisement des liqueurs n'est jamais absolu, ensuite parce qu'il y a un peu de perte dans les filtres, enfin parce que la précipitation par l'azo-

tate d'argent n'est pas tout à fait complète. Les nombres ci-dessus suffisent à faire voir que l'anhydride arsénique existe en quantité notable dans les produits de combustion ou de phosphorescence de l'arsenic. Les nombreuses expériences que nous avons faites à ce sujet montrent que l'anhydride arsénique se forme d'autant mieux qu'on opère à température plus basse. La phosphorescence donne toujours des résultats plus favorables qu'une combustion vive. Il est même possible, en surchauffant le four et en brûlant rapidement l'arsenic à haute température, d'obtenir presque exclusivement de l'anhydride arsénieux. L'anhydride arsénique n'en est pas moins un produit normal d'oxydation de l'arsenic (1). Les expériences qui suivent vont nous permettre de décider s'il joue dans cette oxydation le même rôle que l'anhydride phosphorique dans l'oxydation du phosphore.

Essais d'oxydation de l'anhydride arsénieux. — Le seul moyen de résoudre cette question est de voir si l'anhydride arsénique peut être considéré comme résultant de l'oxydation directe de l'anhydride arsénieux. On s'expliquerait alors qu'une partie de ce dernier passe à l'état arsénique durant la combustion. Si l'anhydride arsénique se forme en quantité relativement faible, cela tiendrait à ce que cet anhydride est instable à haute température; il se décompose au-dessus de 400° pour redonner de l'anhydride arsénieux et de l'oxygène (2). D'autre part, jusqu'à 100°, Berthelot a montré que l'anhydride arsénieux ne s'oxyde pas. C'est donc entre les températures de 100° et de 400° qu'il convient d'opérer, si l'on veut essayer d'oxyder

(1) Ceci est confirmé par la présence constante de l'anhydride arsénique à l'état de traces, dans l'anhydride arsénieux du commerce. L'anhydride arsénieux est obtenu par grillage des arséniures, et il est tout naturel, au point de vue où nous nous sommes placé, qu'on trouve l'anhydride arsénique parmi les produits de cette oxydation.

(2) Cf. AUGER, *Comptes rendus*, t. CXXXIV, 1902, p. 1059.

l'anhydride arsénieux. Selon qu'il se forme ou ne se forme pas dans ces conditions d'anhydride arsénique, nous serons obligés de conclure à l'existence ou à l'absence d'un équilibre chimique entre l'anhydride arsénique, l'anhydride arsénieux et l'oxygène.

Les expériences qui suivent ont été faites avec de l'anhydride arsénieux pur, vérifié exempt d'anhydride arsénique. On a opéré sur des quantités assez grandes, généralement supérieures à 10^g. La substance, étalée de façon à présenter une grande surface, est mise dans un tube de porcelaine. Ce tube est placé dans un grand tube de Bayeux, chauffé lui-même dans un four à résistance alimenté par 50 accumulateurs. L'anhydride arsénieux distille vers l'extrémité du tube et jusque dans l'allonge placée après celui-ci. Dans d'autres expériences la substance est placée dans un creuset de porcelaine chauffé indépendamment par un second four électrique : ce sont les vapeurs d'anhydride arsénieux qui sont entraînées par le courant d'air et passent ensuite dans le second tube de chauffage. On a modifié beaucoup les conditions de chauffage et de débit; la température, à la partie la plus chaude, a varié de 200° jusqu'à 450°. Le courant d'air a aussi été remplacé par un courant d'oxygène.

En aucun cas, nous n'avons pu déceler la formation d'anhydride arsénique, ni dans la fraction pulvérulente, ni dans la fraction d'anhydride arsénieux qui a pris l'aspect vitreux. Les eaux de lavage des différents tubes ne donnent aucun précipité.

Il paraît légitime de conclure de là que l'anhydride arsénieux ne s'oxyde pas directement pour donner de l'anhydride arsénique. La décomposition de l'anhydride arsénique au-dessus de 450° n'est pas réversible à température plus basse.

Il s'ensuit nécessairement que l'anhydride arsénique, dont la présence est hors de doute parmi les produits de

combustion de l'arsenic, ne se forme pas aux dépens de l'anhydride arsénieux, mais directement aux dépens du métal. Il représente le premier produit d'oxydation, le moins stable à haute température, de l'arsenic. L'anhydride arsénieux ne serait autre chose qu'un produit de dissociation de l'anhydride arsénique.

Tout ce qui vient d'être dit permet d'énoncer la conclusion suivante : L'oxydation de l'arsenic et l'oxydation du phosphore sont deux phénomènes qui ne présentent pas d'analogie; les différences observées au point de vue de l'ionisation et de la formation d'ozone sont confirmées par l'examen chimique.

4. — Phosphorescence de quelques composés organiques.

La phosphorescence du soufre et la phosphorescence de l'arsenic nous ont fourni deux exemples de flammes sans ionisation. Il nous a paru intéressant de chercher à accroître cette liste en étudiant d'autres réactions accompagnées de luminescence.

Sur ce sujet nous n'avons rencontré dans la littérature que des indications assez pauvres. Schenck, Mihr et Banthien ⁽¹⁾ ont fait quelques expériences sur l'oxydation de certaines substances par l'ozone. Pour plusieurs de ces substances, l'oxydation est accompagnée de luminescence. Ils ont examiné l'eugénol, le caoutchouc, la térébenthine, l'amylène, la soie, le coton, la toile, le bois, etc. Aucune conductibilité de l'air n'a pu être observée à l'électroscope.

Les mêmes auteurs ont étudié d'un peu plus près l'acétylène bromé $\text{CH} \equiv \text{CBr}$. Cette substance est gazeuse et explosive à la température ordinaire. En la refroidissant à -2° dans l'alcool, on obtient une solution phosphorescente et sentant fortement l'ozone. Lorsqu'on envoie

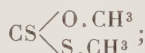
(¹) *Loc. cit.*, p. 1509.

sur l'électroscope les gaz qui ont passé sur des solutions étendues ou concentrées d'acétylène bromé, on ne constate aucune déperdition. On a donc là un exemple net de vapeurs combustibles sans ionisation.

Dans un travail récent ⁽¹⁾, M. Delépine a fait connaître un certain nombre de substances organiques spontanément oxydables à l'air avec phosphorescence.

Ce sont :

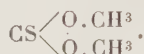
1° Les *éthers thiosulfocarboniques* dont le type est le suivant :



2° Les *éthers sulfocarbamiques* du type



3° Les *éthers sulfocarboniques*



Ces substances, abandonnées à l'air libre, luisent toutes dans l'obscurité à des degrés divers. Leur phosphorescence est d'autant plus marquée qu'elles sont plus volatiles, c'est-à-dire, qu'elles sont moins élevées dans la série à laquelle elles appartiennent.

Dans tous les cas, la phosphorescence a sa cause dans une oxydation. Le nuage blanc, opaque, formé par les éthers thiosulfocarboniques, nuage qu'il est extraordinairement difficile de condenser, contient de l'acide sulfurique; il ne se forme pas dans l'hydrogène, le gaz carbonique, mais se manifeste au moment où ces gaz chargés de vapeurs organiques se répandent dans l'air.

Grâce à l'obligeance de M. Delépine ⁽²⁾, nous avons

⁽¹⁾ Voir M. DELÉPINE, *Comptes rendus*, t. 150, 1910, p. 876.

⁽²⁾ Qu'il nous soit permis de le remercier ici sincèrement.

pu disposer de quelques centimètres cubes de trois de ces substances. Nous les désignerons par les lettres A, B, C.

La substance A $\left(\text{CS} \begin{smallmatrix} \text{OCH}^3 \\ \text{SCH}^3 \end{smallmatrix} \right)$ est fortement phosphorescente et donne à l'air des nuages bien visibles avec une odeur qui rappelle celle de l'ozone. Le point d'ébullition est 167° .

La substance B $\left(\text{CS} \begin{smallmatrix} \text{OC}^2\text{H}^5 \\ \text{SCH}^3 \end{smallmatrix} \right)$ est un peu moins phosphorescente et donne des nuages moins épais. Son point d'ébullition est 182° .

La substance C $\left(\text{CS} \begin{smallmatrix} \text{OCH}^3 \\ \text{N}(\text{CH}^3)_2 \end{smallmatrix} \right)$ bout à 192° ; elle fume énormément à l'air et possède une odeur fétide. Sa phosphorescence est faible et n'apparaît bien que lorsqu'on insuffle de l'air.

Étant donnée la faible quantité de matière dont nous

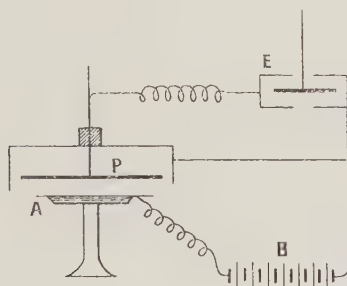


Fig. 16.

dispositions, et l'extrême volatilité de toutes ces substances, nous avons renoncé à employer une méthode de courant gazeux. Il nous a paru préférable d'utiliser un simple condensateur plan (*fig. 16*), dont une armature est reliée à l'électromètre et dont l'autre porte un disque de papier buvard légèrement humecté de la substance à étudier. On charge l'armature inférieure (qui porte la substance) à un potentiel positif ou négatif de 90 volts et on observe l'élec-

tromètre. La distance des armatures est de $2^{\text{cm}},5$ et leur diamètre de $8^{\text{cm}},5$ environ.

Les substances A et B ont donné à l'électromètre des effets rigoureusement nuls. Nous entendons par là qu'on pouvait maintenir l'électromètre isolé pendant 1 ou 2 minutes sans que le spot se déplace de plus de 3 divisions. Étant donnée la grande stabilité de l'électromètre pendant cette série d'expériences, on peut conclure, en toute certitude, à l'absence complète d'ionisation.

La substance C a donné des effets extrêmement petits, très irréguliers, ne dépassant jamais 10 divisions à la minute. Nous concluons ici encore à l'absence d'ionisation. La stabilité un peu moindre de l'électromètre pendant ces mesures explique très bien les effets tout à fait infimes qu'on a constatés. Rappelons d'ailleurs que dans ces expériences on a constamment entre les plateaux du condensateur un nuage abondant de fumées blanchâtres.

M. Delépine a montré très nettement que les phénomènes de luminosité dont il s'agit ici sont liés à une véritable combustion. Nous avons songé à répéter avec ces substances l'expérience de la séparation de la phosphorescence. On y arrive aisément en plaçant à l'entrée d'un tube de verre très long un peu de papier buvard humecté d'un éther thiosulfocarbonique. En envoyant à travers le tube un courant d'air suffisamment rapide, on voit la phosphorescence s'allonger, puis se séparer de la substance. On peut également la chasser hors du tube et observer un jet lumineux dans l'atmosphère. Enfin, on réussit sans peine l'expérience des bulles phosphorescentes. La colonne phosphorescente qu'on obtient avec la substance A ressemble d'une manière surprenante à la colonne phosphorescente que donne le phosphore.

5. — Conclusion des expériences de phosphorescence.

Bien que notre étude ait porté sur un nombre de cas restreint, elle permet de tirer certaines conclusions.

En montrant que l'ionisation par le phosphore est un cas particulier de l'ionisation par flamme, nous avons enlevé au cas du phosphore son caractère exceptionnel. Il nous est apparu comme identique aux combustions usuelles.

Mais l'étude de divers autres exemples nous a montré que l'ionisation par flamme n'est pas un phénomène général, comme on le pensait. Si les flammes usuelles sont conductrices, elles tiennent sans doute cette propriété d'autres causes que de la combustion. En tous cas, le soufre, l'arsenic et divers corps organiques brûlent sans donner d'ionisation.

La différence entre les flammes isolantes et les flammes conductrices a-t-elle son origine dans les différences de température? C'est l'idée qui semble d'abord la plus naturelle, puisque nous savons que dans la flamme Bunsen les parties les plus chaudes sont aussi les plus conductrices.

Ici l'exemple du phosphore se présente de nouveau et il reprend un caractère exceptionnel. De toutes les flammes étudiées par nous, la phosphorescence du phosphore est celle qui se produit à plus basse température. C'est peut-être celle dont l'action ionisante est la plus énergique ⁽¹⁾. En tous cas, le soufre et l'arsenic, à tem-

(1) Nous avons recherché si l'ionisation par le phosphore n'était pas due à la lumière ultraviolette émise par la phosphorescence même. En plaçant un fragment de phosphore dans un tube de quartz parcouru par un courant d'air, nous n'avons obtenu aucun effet de décharge sur une lame de zinc chargée négativement. La combustion vive du phosphore donne le même résultat. Elster et Geitel avaient déjà signalé que la phosphorescence du phosphore n'agit pas sur le zinc à travers une fenêtre de gypse.

pérature plus élevée, donnent des flammes isolantes.

Étant donné le peu de connaissances acquises sur ce sujet, il convient de s'abstenir d'hypothèses. De nouvelles recherches montreront peut-être que la notion de température, qui s'applique à des moyennes, n'est pas suffisamment complète pour caractériser l'état d'une flamme, et qu'il faut, pour comprendre les phénomènes d'ionisation, entrer plus en détail dans le mécanisme de la combustion (1).

TROISIÈME PARTIE.

RÉACTIONS CHIMIQUES PAR VOIE SÈCHE.

1. — Introduction.

Nous venons de voir que certaines oxydations, même accompagnées de luminescence, ne produisent aucune conductibilité dans le milieu ambiant. Il nous a paru convenable de rechercher si c'étaient là des exceptions ou si la réaction chimique entraîne en général ionisation.

La question se posait d'autant plus naturellement que l'ionisation par voie chimique semblait un fait admis de manière implicite par la plupart des physiciens.

Le professeur J.-J. Thomson, dans la deuxième édition de son célèbre Ouvrage *Conduction of Electricity through Gases*, consacre un Chapitre spécial (2) à ce qu'il nomme *Électrisation par action chimique*.

(1) Luminescence et conductibilité peuvent exister indépendamment l'une de l'autre, non seulement dans le cas des flammes, mais aussi dans les gaz raréfiés. C'est ce qui résulte des recherches récentes de Wien et d'autres sur les rayons canaux (*Cf.* KOENIGSBERGER, *Phys. Zeit.*, 1910).

(2) Chap. XIV, p. 420.

Le Bon ⁽¹⁾, à qui l'on doit la découverte des phénomènes singuliers présentés par le sulfate de quinine, s'exprime en ces termes : « Il est nettement démontré par ce qui précède que des réactions chimiques bien déterminées peuvent produire un des phénomènes les plus fondamentaux de la radioactivité, c'est-à-dire rendre l'air conducteur de l'électricité. »

Beattie ⁽²⁾, J. Cunningham et C. Mukerji ⁽³⁾ ont considéré comme une hypothèse probable ou comme un fait général l'ionisation des gaz fraîchement préparés.

Garret et Willows ⁽⁴⁾ ont publié un Mémoire détaillé sur *la Dissociation chimique et la Conductibilité électrique*.

Enfin, au cours même de nos recherches, G. Reboul ⁽⁵⁾ a fait connaître le résultat d'expériences portant sur un grand nombre de réactions chimiques. Nous citerons sa conclusion :

« Quoique je n'aie étudié qu'un nombre de réactions relativement faible par rapport à celui que je me propose de faire, je crois qu'on peut s'attendre à une généralisation : *dans tout milieu où se produit un bouleversement moléculaire, il y aurait conductibilité électrique*, plus ou moins grande suivant des conditions qu'il reste à préciser, probablement la vitesse de réaction ou l'instabilité de l'équilibre moléculaire. »

2. — Énumération de quelques causes d'erreur.

Il était évident que nous ne pouvions songer à reprendre une à une les réactions les plus connues de la chimie

(1) LE BON, *Comptes rendus*, t. CXXX, 1900, p. 895.

(2) BEATTIE, *Phil. Mag.*, t. XVIII, 1899, p. 97, et t. I, 1901, p. 442.

(3) J. CUNNINGHAM et C. MUKERJI, *Jahrb. f. Elektr.*, t. IV, 1908, p. 370.

(4) GARRET et WILLOWS, *Phil. Mag.*, t. VIII, 1904, p. 437.

(5) G. REBOUL, *Comptes rendus*, t. CXLIX, 1909, p. 112.

minérale et organique. Dans le choix des réactions que nous avons prises pour types, et que nous avons étudiées d'une manière approfondie, nous nous sommes laissés guider par les considérations suivantes :

1° La réaction doit se faire par voie sèche, c'est-à-dire en l'absence de tout liquide pouvant donner lieu à des effets de barbotage. Cette condition oblige à éliminer non seulement les dégagements gazeux se faisant en milieu aqueux, mais certaines réactions entre corps à peu près secs. Il est possible que des traces d'eau en apparence insignifiantes donnent lieu à des effets de barbotage, lesquels ne soient pas négligeables. Nous verrons plus loin quel rôle important joue dans le barbotage la petitesse des bulles. Il est très admissible que des bulles difficilement visibles à l'œil nu produisent sur une surface humide une ionisation appréciable ⁽¹⁾. On s'expliquerait ainsi les résultats contradictoires obtenus avec les métaux alcalins. E. Philipps ⁽²⁾, F. Haber et G. Just ⁽³⁾ ont cru observer une ionisation due à l'oxydation du sodium et du potassium, Gockel ⁽⁴⁾ a montré que l'oxydation spontanée du potassium à l'air sec ne donne pas d'ionisation : l'effet apparaît quand on ajoute de l'eau. M. de Broglie attribue l'ionisation par le sodium à un barbotage superficiel ⁽⁵⁾. Tout récemment, M. Reboul ⁽⁶⁾, paraissant revenir sur les conclusions citées plus haut, a attribué au barbotage la plupart des effets qu'il avait observés.

2° La réaction doit se faire à basse température, c'est-à-dire en dessous de la limite où commence l'ionisation

(1) On verra plus loin (p. 127) un exemple de ces effets dans l'action de H Cl sur Zn.

(2) E. PHILIPPS, *Nature*, t. LXXVIII, 1908, p. 79.

(3) F. HABER et G. JUST, *Ann. de Phys.*, t. XXX, 1909, p. 411.

(4) GOCKEL, *Phys. Zeitsch.*, t. IV, 1903, p. 602.

(5) *Comptes rendus*, 1909.

(6) Voir *Comptes rendus*, t. 151, 1910, p. 311.

par incandescence (effet Richardson). Cette limite est très variable suivant les cas. Les expériences de Stanton⁽¹⁾ sur le fer et le cuivre incandescents ont été interprétées d'abord comme des exemples d'ionisation par action chimique : aujourd'hui, il est de toute évidence qu'on a affaire à l'effet Richardson. Dans le cas de l'argent, l'émission de charges par élévation de température semble commencer vers 200°. Dans le cas du sodium et du potassium, la limite peut être abaissée encore, et il a été suggéré qu'elle pourrait descendre jusqu'à la température ordinaire. De toutes façons, on ne peut dépasser que dans des cas exceptionnels la température de 400°. Le plus souvent l'émission de charges par simple chauffage commence à être sensible vers 350°, et, sitôt que la température s'élève, l'effet augmente tellement vite qu'il devient impossible d'en faire la correction. Divers exemples d'ionisation par dissociation chimique (Garret et Willows) rentrent peut-être dans les cas d'effet Richardson à température modérée. Dans certaines de nos expériences nous avons vérifié par un essai à vide que la température était inférieure à la température d'ionisation par incandescence. D'ailleurs, le résultat de nos observations étant généralement *négatif*, le contrôle à vide devenait superflu.

3° La réaction ne doit pas donner lieu à des ruptures de grosses particules (bris de cristaux, décrépitement, projections de matière). Il est clair qu'on observerait dans ce cas les effets bien connus du clivage et du frottement. Beattie a déjà signalé cette difficulté⁽²⁾ avec des sels comme le permanganate de potassium, le chlorate de potassium, le bioxyde de manganèse, l'iode de potassium et le bromure de zinc. M. de Broglie a appelé l'attention sur des faits analogues.

(1) STANTON, *Proceed. Roy. Soc.*, t. XLVIII, 1890, p. 559.

(2) Cf. BEATTIE, *loc. cit.*, p. 454.

4° Enfin il faut se mettre à l'abri des transports d'électricité par convection. Même quand la réaction ne donne naissance qu'à des particules extrêmement ténues (fumées, brouillards), il convient que les particules ne portent aucune charge d'origine électrostatique. Le récipient où se fait la réaction, les raccords qui le joignent au condensateur de mesure et ce condensateur lui-même doivent être maintenus au même potentiel. Les poussières solides ou liquides pénétrant dans le condensateur se sont alors formées dans un champ nul. Elles ne pourraient être chargées que par l'effet des différences de potentiel de contact. Nous n'avons jamais rencontré de perturbation due à cette cause d'erreur.

3. — Emploi d'un condensateur à soufflage.

La seule difficulté expérimentale qu'on rencontre dans l'étude des gaz récemment préparés est la conservation des isollements. Nous avons dit que tous nos condensateurs étaient isolés à l'ébonite, avec anneau de garde. Cet isolant s'est montré tout à fait satisfaisant tant qu'on n'opérait que sur de l'air, ou sur des gaz comme l'hydrogène, l'oxygène, le gaz carbonique plus ou moins mélangés d'humidité. Par contre, sitôt que l'on insuffle un gaz contenant des vapeurs acides, de l'ammoniaque, de l'alcool, l'isollement est détruit.

Il nous a été possible de maintenir très longtemps des isollements parfaits par le procédé suivant : Le bouchon d'ébonite est disposé comme l'indique la figure (*voir fig. 17*). Les tubes métalliques qui le supportent laissent passer la tige isolée par des trous relativement petits. De plus, sur le tube extérieur, on a soudé un raccord métallique permettant d'insuffler de l'air par le bouchon. Pendant que le gaz chargé de vapeurs traverse le condensateur, on fait passer un courant d'air lent à travers le

bouchon. Ce courant d'air empêche l'accès du gaz aux isolants, et ceux-ci gardent leur propriété presque indéfiniment.

Naturellement ce dispositif a l'inconvénient de troubler à l'intérieur du condensateur les lignes de flux du courant

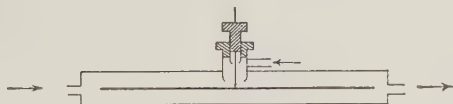


Fig. 17. — Schéma du condensateur à soufflage.

gazeux. Mais cette perturbation peut être rendue très petite, l'expérience nous ayant fait voir qu'un soufflage extrêmement réduit suffit à protéger les isolants. Il ne semble donc pas impossible d'étendre l'emploi de ce dispositif au cas où l'on aurait à faire des mesures de mobilités. De toutes façons, il nous a rendu de grands services dans l'étude qualitative des actions chimiques. Grâce à lui, nous avons pu faire passer dans nos appareils, pendant des heures et même pendant des journées, des courants de gaz chlorhydrique, de peroxyde d'azote, d'anhydride sulfureux, d'anhydride sulfurique et de chlore.

A. Formation et destruction de l'ozone. — Bien que nous n'ayons fait aucune expérience spéciale sur l'ozone, il ressort implicitement des expériences décrites ci-dessus que ni la formation ni la destruction de l'ozone ne donnent une conductibilité de l'air. La phosphorescence du soufre produit des quantités appréciables d'ozone, et pourtant nous avons signalé qu'elle ne fournit aucun courant à l'électromètre. Les gaz de la phosphorescence, après passage dans des tubes de caoutchouc où l'ozone est partiellement détruit, ne donnent pas davantage d'ionisation. Il convient de rapprocher ces observations

de celles de Guggenheim ⁽¹⁾, Gunckell ⁽²⁾, R. Schenck, F. Mihr et Banthien ⁽³⁾. Tous ces auteurs concluent à un résultat négatif. Ajoutons d'ailleurs que E. Bloch ⁽⁴⁾, étudiant l'action de la lumière ultraviolette sur l'air, a montré que l'ionisation produite est très petite en l'absence de poussières, la production d'ozone demeurant invariable.

A cause de ses propriétés chimiques assez particulières, l'eau oxygénée a fait l'objet de quelques recherches qu'il convient de mentionner en regard des recherches sur l'ozone. D'Arcy ⁽⁵⁾ a cru constater que la décomposition du peroxyde d'hydrogène par la lumière est accompagnée d'ionisation. Ce résultat a été critiqué par Grätz ⁽⁶⁾, qui aboutit à une conclusion négative.

B. *Formation de l'anhydride sulfurique.* — L'analogie présumée entre les cas du soufre et du phosphore nous a amené à examiner l'oxydation directe de l'anhydride sulfureux par l'oxygène de l'air et sa transformation en anhydride sulfurique SO_3 . Nous avons pensé que, si la combustion du soufre ne donne pas d'ionisation, cela pouvait tenir à ce que le produit principal de cette combustion est l'oxyde inférieur SO_2 . Peut-être le passage à un second degré d'oxydation conduirait-il à des résultats positifs.

On a vu plus haut que la flamme du soufre est conductrice à haute température. Nous avons attribué cet effet à l'élévation de température elle-même. Il était nécessaire de contrôler cette hypothèse en vérifiant que l'anhydride sulfurique, dont la présence n'est pas douteuse parmi les

(¹) Voir GUGGENHEIM, *Phys. Zeitsch.*, t. V, 1904, p. 397, 536.

(²) Cf. *Dissertation Marburg*.

(³) *Loc. cit.*

(⁴) Voir E. BLOCH, *Comptes rendus*, 1908 et *Le Radium*, 1908.

(⁵) D'ARCY, *Phil. Mag.*, t. III, 1902, p. 42.

(⁶) Voir GRÄTZ, *Phys. Zeitsch.*, t. V, 1904, p. 188.

produits de combustion vive du soufre (Berthelot), n'est pas ionisé lors de sa formation.

Pourtant nous avons déjà une raison de croire à l'absence d'ionisation. Si l'on remplace le laveur à eau distillée, qui, lors de nos expériences sur le soufre, était mis à la sortie des appareils, par un petit flacon de Durand renfermant une solution de chlorure de baryum, on continue à observer l'apparition brusque d'un épais nuage quand on passe du régime de phosphorescence au régime de flamme : en même temps, il se forme dans le flacon un louche bien visible constitué par du sulfate de baryte. Mais ce louche n'augmente pas d'importance lorsqu'on élève la température du four de façon à obtenir des déviations parfois très fortes à l'électromètre. Dans bien des cas, l'élévation entraînait même une diminution dans la quantité de sulfate de baryte formée en un temps donné. Il ne paraît pas y avoir de corrélation entre les effets d'ionisation lus à l'électromètre et la formation d'acide sulfurique.

Il a néanmoins semblé nécessaire de décider, par des expériences directes, si l'oxydation de l'anhydride sulfureux en anhydride sulfurique est ou n'est pas accompagnée d'ionisation.

Les expériences sur ce sujet se heurtent à quelques difficultés. Si l'on veut éviter les hautes températures et accroître le rendement, il faut utiliser un catalyseur, tel que la mousse de platine, et ce corps est particulièrement favorable aux effets d'ionisation thermique. D'autre part, l'anhydride sulfurique est d'une activité chimique telle, qu'il détruit instantanément tous les isolements. Enfin, il est nécessaire de placer le condensateur de mesure aussi près que possible de l'appareil producteur d'anhydride sulfurique si l'on veut recueillir les petits ions qui peuvent se former. La chaleur est alors un nouvel obstacle à la conservation des isolants. La première difficulté a été

résolue d'une manière satisfaisante en opérant sur des quantités très petites de mousse de platine (1 ou 2 gr.) et en évitant de pousser la température au delà de 410° . D'ailleurs, le platine ne commence à émettre de charges d'une façon notable qu'au voisinage du rouge sombre, et ces charges sont d'abord seulement positives. Par précaution, on a généralement disposé les connexions de façon à recueillir des charges négatives. L'échauffement des tubes métalliques a été réduit par une réfrigération constamment entretenue, à l'aide de coton imbibé d'eau. Quant à l'attaque de l'ébonite par l'anhydride sulfurique, elle a été combattue avec succès par l'emploi du condenseur à soufflage.

L'anhydride sulfurique est produit par le procédé de contact en envoyant dans un tube chauffé électriquement à 400° environ un mélange d'air et d'anhydride sulfureux, tous deux desséchés par l'anhydride phosphorique. Le gaz sulfureux a été produit soit par combustion du soufre, soit par attaque du mercure au moyen d'acide sulfurique concentré ou encore puisé dans un siphon ou une bouteille métallique à pointeau donnant un dégagement régulier. Au milieu du four, on place une petite nacelle de laiton ou de porcelaine contenant la mousse de platine. La formation d'anhydride sulfurique se constate aisément par la production de fumées blanches à la sortie des appareils. On la contrôle en faisant barboter les gaz dans un flacon à chlorure de baryum. Un indice particulièrement sensible est la formation, sur les parties des tubes de verre souillées accidentellement par un léger dépôt de soufre, d'un liquide rougeâtre, huileux, fumant énergiquement, et laissant redéposer du soufre au contact de l'air humide.

Un grand nombre de dispositifs ont été utilisés. On s'est préoccupé surtout de rapprocher autant que possible le condenseur de mesure du four à mousse de platine, afin de recueillir éventuellement les ions de grande mobi-

lité. On a aussi augmenté le diamètre des tubes pour diminuer les pertes par diffusion. Nous citerons seulement quelques expériences.

La figure 18 représente un montage où le condensa-

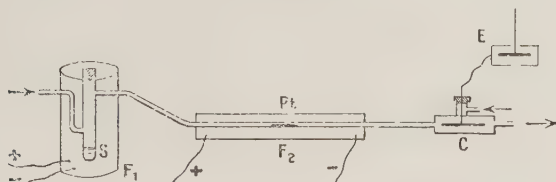


Fig. 18.

teur C est relié au four à mousse de platine F_2 par un raccord métallique de 1^{cm} de diamètre et 15^{cm} de longueur environ. Le gaz sulfureux est produit dans un premier four F_1 par combustion directe du soufre, et il traverse, avant d'arriver en F_2 , un tube desséchant et un long tampon de coton. Quand les deux fours sont alimentés à 5 ampères, on constate une production intense d'anhydride sulfurique. Malgré cela, on n'a rigoureusement aucun déplacement à l'électromètre, qu'on peut laisser isolé durant 5 minutes sur le condensateur chargé à — 90 volts. Le résultat reste le même si l'on supprime un très petit tampon de coton de verre placé après la mousse de platine (pour éviter l'entraînement de la substance par le courant gazeux). Il reste le même aussi quand on augmente le débit.

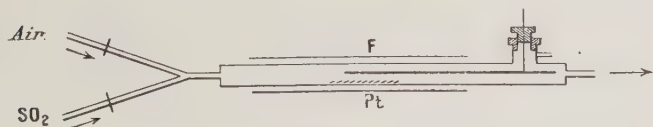


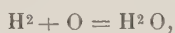
Fig. 19.

La figure 19 représente un dispositif également muni d'un isolement à soufflage, mais où le diamètre des tubes est de plusieurs centimètres. De plus, l'armature extérieure

du condensateur constitue elle-même la paroi intérieure du four, et l'électrode centrale pénètre jusqu'au milieu de celui-ci. De cette façon on est certain de recueillir les ions les plus mobiles, à l'endroit même où ils peuvent se former. Par contre, on ne peut pousser la température très haut sans rencontrer des effets perturbateurs dus à l'émission des métaux chauffés. Le gaz sulfureux est pris au siphon. On fait passer alternativement un courant d'air pur et un courant d'air mélangé de gaz sulfureux. Le courant de chauffage du four à mousse de platine est fixé successivement à $4^A, 5$; $4^A, 7$; $4^A, 85$; $5^A, 5^A, 25$. A chaque température correspondante (de 250° à 450°), on fait des lectures croisées à l'électromètre en établissant et supprimant le courant de gaz sulfureux. Tant que la température est relativement basse, les effets obtenus à l'électromètre sont très petits et irréguliers. Sous $4^A, 85$ on a une déviation nette de 250 divisions en $350''$ avec l'air seul, en $180''$ avec l'air mélangé de gaz sulfureux. Sous 5^A , les nombres correspondants sont $175''$ et $70''$. A $5^A, 25$ les effets deviennent énormes, et on n'aperçoit plus de différence entre les deux lectures. D'ailleurs, la production d'anhydride sulfurique n'a pas augmenté notablement. Les effets observés s'expliquent très bien par l'émission de corpuscules du métal chauffé, et le courant plus grand recueilli en présence de gaz sulfureux tient à ce que ce gaz, beaucoup plus dense que l'air, subit d'une façon plus intense l'action des rayonnements ionisants. En tous cas, rien n'autorise à admettre une ionisation due à l'oxydation du gaz sulfureux par l'air. On est conduit au même résultat, en utilisant un four de porcelaine où les effets d'ionisation par incandescence n'apparaissent qu'à une température plus haute.

De tout ce qui précède, on peut conclure que la fabrication de l'anhydride sulfurique par le procédé de contact n'est accompagnée d'aucune ionisation. Nous allons montrer que ce résultat négatif n'est pas isolé.

C. *Formation de l'hydrogène sulfuré.* — Les flammes usuelles sont des flammes hydrogénées. Parmi leurs produits de combustion figure la vapeur d'eau, et l'on pourrait penser que leur conductibilité est liée à la grande quantité d'énergie libérée dans la formation de l'eau. Il nous a paru intéressant de voir si l'on pourrait rapprocher, au point de vue de l'ionisation, les deux réactions



Si la dernière réaction ne donne pas de conductibilité, nous en concluons que des transformations chimiques analogues peuvent donner des effets électriques très différents.

L'hydrogène et le soufre s'unissent directement à une température relativement basse. Il suffit de faire passer sur du soufre fondu un courant d'hydrogène ou de gaz d'éclairage pour recueillir à la sortie des appareils de l'hydrogène sulfuré, nettement reconnaissable à l'odeur.

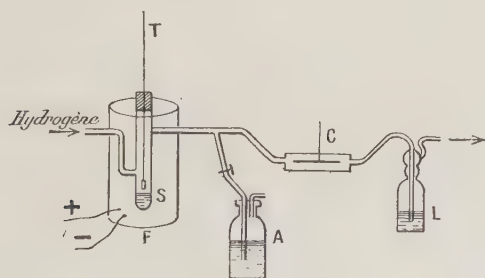


Fig. 20.

Le dispositif employé est très simple. Un tube de verre placé verticalement dans un four électrique contient du soufre maintenu en fusion. Le gaz arrive par une tubulure inférieure au contact de la surface liquide et sort par une tubulure supérieure (*fig. 20*). Par le jeu d'un robinet à

trois voies on peut l'envoyer soit dans le condensateur de mesure (c'est un des petits condensateurs qui ont servi pour l'étude du phosphore), soit dans un flacon laveur ou dans l'atmosphère. Le flacon laveur contient une solution de sous-acétate de plomb. On a placé à la suite du condensateur un laveur à acide sulfurique concentré. La température se lit directement sur un thermomètre allant de 0° à 450°.

Une première série a été effectuée avec le gaz d'éclairage. Ce gaz passe bulle à bulle dans un laveur à acide sulfurique concentré, puis dans le tube à soufre fondu. Pour chaque lecture l'électromètre est maintenu isolé pendant une minute, et l'effet est considéré comme nul quand la déviation du spot pendant ce temps ne dépasse pas 5 divisions.

Une deuxième série de mesures a été faite en employant l'hydrogène pur et un débit gazeux plus rapide. On a utilisé, outre le laveur à acétate de plomb, des papiers imbibés du même réactif.

La formation d'hydrogène sulfuré commence nettement à partir de 320°. Malgré cela, depuis cette température jusqu'à la température de 450°, on n'observe aucune déviation à l'électromètre.

Les très faibles effets observés à haute température sont à peine supérieurs aux perturbations spontanées. En augmentant beaucoup le débit, on n'accroît nullement les effets, bien qu'on envoie alors à travers le condensateur des fumées de soufre en quantité notable. Nous pouvons conclure de ces expériences que l'union directe du soufre et de l'hydrogène n'est accompagnée d'aucune ionisation.

D. *Dissociation de l'hydrogène arsénié.* — La dissociation chimique a souvent été invoquée comme une cause d'ionisation (1), sans doute parce que les flammes

(1) Voir G. REBOUL, *Comptes rendus*, 1909.

usuelles, fortement conductrices, sont d'une manière certaine le siège de phénomènes de dissociation. On a cherché à expliquer par la dissociation les phénomènes curieux présentés par l'iodure de zinc à une température peu supérieure à la température ordinaire (¹). Il était donc intéressant de rechercher s'il se produit des ions dans une dissociation simple, facile à réaliser à température assez basse, la dissociation de l'hydrogène arsénié telle qu'on l'observe dans l'appareil de Marsh.

Nous nous sommes placé d'abord dans les conditions mêmes où l'on se trouve avec l'appareil de Marsh. Un appareil à hydrogène du type ordinaire, au lieu d'être alimenté par du zinc pur, est alimenté par du zinc mélangé d'anhydride arsénieux. L'hydrogène, mêlé d'hydrogène arsénié, après avoir traversé un long tampon de coton, arrive à une bifurcation munie d'un robinet à trois voies : on peut l'envoyer dans le condensateur de mesure (grand condensateur cylindrique de construction parfaitement étanche) soit par une dérivation froide, soit par une dérivation chaude, au demeurant identiques. La dérivation chaude est constituée par un tube de verre ou de porcelaine placé dans l'axe d'un four à résistance. On a employé, outre les fours utilisés précédemment, d'autres fours permettant d'obtenir sur une grande longueur des températures au moins égales à 500°.

Lorsqu'on opère à température élevée, on rencontre une petite difficulté qu'il est bon de mentionner. A courant gazeux permanent, la stabilité de l'électromètre est généralement parfaite. Mais, si par le jeu du robinet à trois voies on passe brusquement d'un débit de gaz froid au même débit de gaz chaud, on constate une perturbation qui peut durer 1 ou 2 minutes. Elle va d'ailleurs en diminuant rapidement, et l'électromètre redevient immobile. Des effets

(¹) Cf. GARRET et WILLOWS, *Phil. Mag.*, t. VIII, 1904, p. 427.

inverses s'observent lorsqu'on passe du gaz chaud au gaz froid. Il nous semble probable qu'il s'agit ici d'un effet d'échauffement ou de refroidissement du condensateur de mesure, principalement des bouchons d'ébonite. Quoi qu'il en soit, cet effet parasite s'élimine facilement par la répétition des lectures. On s'assure d'ailleurs qu'il n'est appréciable qu'aux hautes températures (four chauffé à 8 ou 9 ampères) et qu'il ne dépend pas de la nature du gaz circulant dans les appareils.

Les premiers essais ont donné le résultat suivant :

Courant d'hydrogène chargé d'hydrogène arsénié.	Déviatiou de l'électromètre.
Froid.....	Néant
Chaud.....	100° en 40 secondes
Froid.....	Néant
Chaud.....	100° en 45 secondes
Froid.....	Néant
Chaud.....	100° en 75 secondes

En examinant le raccord de jonction et le condensateur de mesure, nous avons constaté que l'anneau d'arsenic s'était formé principalement dans le raccord, mais qu'une partie du métalloïde s'était déposée à l'entrée du condensateur. On pourrait donc supposer que les effets, d'ailleurs faibles, obtenus à chaud étaient des effets de convection.

Nous avons alors comparé directement les effets donnés à travers la dérivation chaude par un courant d'hydrogène pur et par un courant d'hydrogène arsénié, en ayant soin que l'anneau d'arsenic se forme tout entier avant l'appareil de mesure. Dans ces conditions, aucun des deux gaz ne donne d'effet certain à l'électromètre.

Pour mettre ce résultat hors de doute, nous avons voulu faire une expérience avec de l'hydrogène arsénié pur. On pouvait, en effet, faire aux observations qui précèdent l'objection que dans l'appareil de Marsh le gaz produit est

surtout de l'hydrogène et que l'hydrogène arsénié n'est pas présent en quantité suffisante. Cette objection paraît mal fondée, étant donnée l'importance des dépôts d'arsenic obtenus. Néanmoins, nous avons préparé de l'hydrogène arsénié pur par la méthode de Soubeiran, en faisant agir l'acide sulfurique étendu sur l'arséniure de zinc pur. Le gaz produit traverse le four chauffé, puis un tube de verre de 35^{cm}, et enfin le condensateur de mesure. En chauffant le four à 450° environ, nous avons obtenu des anneaux d'arsenic *extraordinairement intenses*, de grande longueur, et nettement limités aux deux bouts. Malgré cela, le condensateur ne recueille aucune charge.

On peut conclure de ce qui précède à l'absence d'ionisation dans la dissociation de l'hydrogène arsénié.

Si l'ionisation des gaz a sa cause primitive dans une dissociation *atomique*, on voit que les dissociations *moléculaires* peuvent s'effectuer sans mise en liberté de charges électriques.

E. *Formation du peroxyde d'azote.* — L'oxydation du bioxyde d'azote au contact de l'oxygène de l'air nous a paru intéressante à étudier : 1° parce qu'elle se produit à froid, mais avec un dégagement de chaleur notable; 2° parce qu'elle a lieu entre corps gazeux et ne donne naissance qu'à des produits gazeux. On est donc immédiatement à l'abri des effets de convection et des effets thermiques. Par contre, il importe d'employer des précautions sérieuses pour éviter l'attaque des isolants.

Le bioxyde d'azote est produit dans un grand flacon à trois tubulures, par action de l'acide azotique sur la tournure de cuivre. La tubulure centrale porte un entonnoir à brome par où l'on verse l'acide azotique étendu de son volume d'eau. Le gaz sort par l'une des tubulures, traverse un grand flacon purgeur et un long tube à coton de verre destiné à retenir les ions. L'autre tubulure est en relation

avec un appareil à hydrogène pur, qu'on peut isoler par une pince de serrage. L'hydrogène sert à purger d'air les appareils au début de l'expérience; on l'emploie aussi, lorsqu'il y a lieu, pour accroître la vitesse du courant gazeux.

Les premiers essais ont été faits avec l'électroscope Benoist (*fig. 21*).

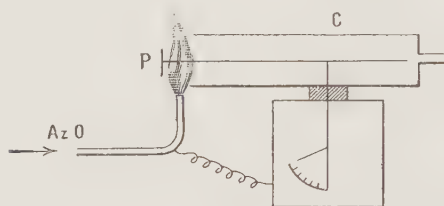


Fig. 21.

La déperdition spontanée de l'instrument était de 3 divisions en 15 minutes. En présence des vapeurs nitreuses elle ne dépasse pas 4 divisions dans le même temps. Les deux lectures sont pratiquement identiques et indiquent l'absence de toute ionisation.

Pour établir ce fait d'une manière plus précise, nous avons eu recours à l'électromètre et à une méthode de courant gazeux.

Le bioxyde d'azote s'écoule par sa propre pression à travers un tube de verre et le condensateur à soufflage décrit précédemment. Le soufflage a été réglé de façon à assurer une protection efficace, sans cependant produire un refoulement dans l'appareil à bioxyde d'azote. C'est l'air du soufflage qui sert en même temps à oxyder le bioxyde d'azote. Le peroxyde d'azote se forme donc dans le condensateur même où on l'étudie ⁽¹⁾, de sorte que tous les ions sont nécessairement recueillis. On est placé

(¹) On peut constater que le condensateur est le siège d'un échauffement notable.

ainsi dans des conditions extrêmes, et l'absence de toute déviation à l'électromètre n'en est que plus significative.

Voici les résultats d'une expérience prise au hasard :

Peroxyde d'azote.

Ions positifs (+ 1 boîte) : Effet nul en 1 minute (vapeurs rouges intenses à la sortie).

Ions négatifs (— 1 boîte) : Néant en 2, 3, 5 minutes (vapeurs très intenses).

L'absence de tout effet a été vérifiée en accroissant beaucoup le débit au moyen d'un courant d'hydrogène auxiliaire. On observe simultanément un flacon laveur placé à la sortie du condensateur et qui se colore fortement par les vapeurs nitreuses. Dans toutes les expériences, le résultat a été le même : quel que soit le signe de la charge, l'électromètre ne recueille aucun courant ⁽¹⁾.

Nous pensons qu'on peut regarder comme établi le fait que l'oxydation du bioxyde d'azote ne s'accompagne d'aucune ionisation.

Les résultats opposés qui ont été obtenus par certains observateurs ne paraissent pas avoir reçu confirmation ⁽²⁾.

F. *Oxydation du zinc, du zinc amalgamé et de l'aluminium amalgamé.* — On a signalé parfois, comme s'accompagnant d'une conductibilité dans le milieu, les phénomènes d'oxydation des métaux alcalins (voir p. 104) et d'autres métaux facilement oxydables (zinc, aluminium) ⁽³⁾.

⁽¹⁾ Il faut éviter que la réaction de l'acide azotique sur le cuivre soit trop intense, pour que les ions produits dans cette réaction n'échappent pas partiellement au tampon de coton.

⁽²⁾ Cf. G. REBOUL, *Comptes rendus*, juillet 1909 et juillet 1910, p. 311.

⁽³⁾ Voir REBOUL, *Comptes rendus*, *Loc. cit.*, 1909.

Nous avons examiné quelques-uns de ces phénomènes à l'aide d'un électroscope de très petites dimensions et très bien isolé (*fig. 22*).

L'électroscope porte une tige surmontée d'un plateau P

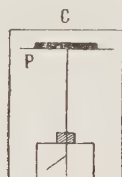


Fig. 22.

où l'on peut mettre le métal à examiner. Le tout est placé dans une cage protectrice, percée de fenêtres pour l'observation. Celle-ci se fait à l'aide d'un viseur muni d'un oculaire micrométrique.

La perte spontanée de l'instrument, portant en P une lame de zinc vieux, est inférieure à une division du micromètre par heure. On sort la lame, on la nettoie au tour avec du papier émeri fin jusqu'à lui donner un beau poli. Puis, on la reporte sur l'électroscope, ce qui prend un temps moindre qu'une minute, et on mesure de nouveau la déperdition : elle n'a pas augmenté.

Une lame de zinc fraîchement amalgamé donne le même résultat.

L'aluminium amalgamé donne pendant quelques minutes une chute faible, mais certaine. Puis l'isolement redevient parfait. Si l'on examine le métal après une dizaine de minutes, on voit qu'il s'est recouvert d'une couche épaisse d'alumine cristallisée : la hauteur des filaments d'alumine constituant cette couche peut dépasser 1^{cm}. Il est naturel de supposer que la chute de la feuille d'or tient au changement de capacité produit par le foisonnement. On vérifie qu'un changement de cet ordre est capable

d'entraîner les variations observées. L'expérience n'est donc pas concluante.

Nous considérons que l'oxydation du zinc, celle du zinc amalgamé, très probablement aussi celle de l'aluminium amalgamé, n'entraînent aucune ionisation.

G. Formation du trichlorure d'arsenic. — Le chlore réagit sur l'arsenic pulvérisé à la température ordinaire. Il se forme du trichlorure AsCl_3 , liquide, mais extrêmement volatil (point d'ébullition : 130°). La réaction se fait avec incandescence lorsqu'on laisse tomber peu à peu de l'arsenic en poudre dans un grand ballon rempli de chlore. Au point de vue qui nous occupe, cette réaction méritait d'être étudiée pour deux motifs : 1° elle diffère d'une oxydation ; 2° elle a lieu avec dégagement de lumière. Nous verrons qu'elle est tout à fait comparable aux réactions de *phosphorescence* étudiées plus haut, et, si nous ne l'avons pas rangée sous cette rubrique, c'est pour éviter les confusions de mots (¹).

Essais à chaud. — Un fragment d'arsenic métallique bien sec est mis dans un tube de verre chauffé au four électrique. Étant donnée la grande affinité du chlorure d'arsenic pour l'eau, on a employé des courants de chlore soigneusement desséché sur l'anhydride phosphorique. Le gaz traverse le tube à réaction, puis un raccord de verre, et entre dans le condensateur de mesure. A la sortie des appareils on a placé un laveur à eau. La température du four est lue sur un thermomètre à mercure.

Depuis 290° jusqu'à 440° on n'a observé aucun effet à

(¹) En réalité, le mot de *phosphorescence* est déjà très mal employé dans le cas du soufre, de l'arsenic, etc. Des raisons historiques permettent peut-être de le conserver dans le cas du phosphore. Il conviendrait de réserver le mot de *phosphorescence* aux phénomènes de luminescence autres que les flammes.

l'électromètre. À partir de 310° on constate dans le raccord de verre un abondant dépôt de gouttelettes qui sont du chlorure d'arsenic condensé. Au delà de 350° on observe dans le laveur de sortie des nuages blancs extrêmement opaques, formés par les vapeurs de AsCl_3 arrivant au contact de l'eau.

Expériences avec flamme. — Pour contrôler les résultats précédents on a poussé la réaction au point qu'elle se fasse avec flamme.

Un fragment d'arsenic métallique sec est placé dans une nacelle de porcelaine à l'entrée d'une allonge en verre légèrement inclinée (*fig. 23*). Cette allonge est refroidie

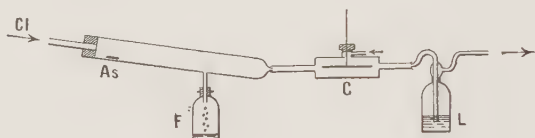


Fig. 23.

par du coton mouillé, et une grande partie du chlorure d'arsenic formé se condense par gouttes dans le flacon F. L'allonge est reliée au condensateur de mercure par une pointe effilée et l'on emploie un débit de chlore rapide; on évite ainsi que l'air du soufflage soit refoulé vers l'arsenic incandescent et qu'il se forme à côté du chlorure d'arsenic de l'anhydride arsénieux.

A l'aide d'un bec Bunsen on chauffe l'allonge en A jusqu'à ce que l'arsenic prenne feu. La réaction se poursuit d'elle-même; elle a même tendance à s'emballer si l'on ne diminue pas le courant gazeux.

Tant que la flamme n'est pas allumée, l'électromètre reste immobile. Sitôt que l'incandescence a lieu, le spot dévie très fortement; il sort de l'échelle en moins d'une minute, parfois en quelques secondes.

La formation de chlorure d'arsenic en quantité abondante se reconnaît avant le condensateur à la présence d'un dépôt liquide en F et après le condensateur aux nuages épais qui remplissent le flacon laveur.

Expériences avec phosphorescence. — Pour décider si dans ce cas, comme dans le cas de la combustion de l'arsenic, les effets électriques sont liés à la haute température créée par la combustion, nous avons cherché à régler la réaction de façon à obtenir, au lieu d'une flamme vive, une flamme de phosphorescence. On y arrive en réglant convenablement le débit de chlore et le chauffage de l'allonge.

Dans ces conditions (phosphorescence de l'arsenic dans le chlore), l'électromètre ne recueille aucun courant. L'expérience a été faite sur les charges des deux signes, sous un potentiel de 90 volts. Il est possible de maintenir l'électromètre isolé pendant un temps qui atteint 4 minutes sans observer une déviation supérieure à 4 divisions. C'est là une stabilité tout à fait remarquable, difficile à réaliser même en l'absence de courant gazeux.

Quand la flamme s'amorce, l'effet apparaît et va en croissant très rapidement : toute l'échelle est parcourue en 90 secondes, puis en 30 secondes, puis en 10 secondes. Lorsque l'arsenic est entièrement consumé, les déviations redeviennent nulles.

Phosphorescence et flamme dans le condensateur de mesure. — Les expériences qui précèdent laissent subsister un léger doute. A cause de la condensation énergique et rapide du chlorure d'arsenic, il est possible que les ions soient en partie soustraits au courant gazeux avant d'avoir atteint l'appareil de mesure. L'objection n'est pas très importante, puisque à la sortie même des appareils, on recueille encore AsCl_3 en abondance. Pourtant nous avons

jugé convenable d'examiner l'action du chlore sur l'arsenic en nous plaçant dans les conditions les plus extrêmes, c'est-à-dire en mettant l'arsenic *dans le condensateur de mesure* et en produisant la réaction à l'endroit même où doivent se recueillir les ions.

La figure 24 montre le dispositif employé. L'électrode

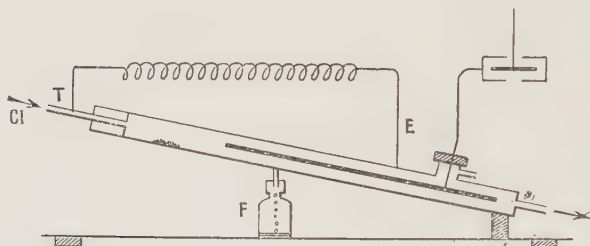


Fig. 24.

centrale du condensateur à soufflage est prolongée au moyen d'une tige de laiton. L'armature extérieure se raccorde à l'allonge de verre où se fait la réaction. Le tube de laiton T par où arrive le chlore est relié métalliquement à cette armature : l'allonge de verre, mouillée par AsCl_3 , le tube T et l'armature C peuvent être considérés comme étant au même potentiel. Tout l'appareil repose sur une planchette isolée par des cales d'ébonite.

Le résultat général est le suivant : les effets sont nuls avec la phosphorescence, énormes avec la flamme.

Les effets faibles obtenus parfois avec la phosphorescence tiennent à ce que celle-ci se transforme rapidement en flamme par la chaleur même dégagée dans la réaction. De plus, il n'est pas toujours possible, lorsqu'on amorce la phosphorescence par chauffage au bec Bunsen, d'éviter tout phénomène parasite dû à l'effet Richardson. Si l'on tient compte des conditions extrêmes où se fait l'expérience, on peut conclure à l'absence d'ionisation dans la

formation du chlorure d'arsenic par union directe des éléments ⁽¹⁾.

H. *Formation du chlorure de soufre*. — Nous avons étudié à l'aide d'un dispositif semblable la formation du protochlorure de soufre S^2Cl^2 par action du chlore sur le soufre fondu. Ici nous avons employé tout de suite le montage de la figure 24. La seule différence est que le chauffage du soufre se fait électriquement, au moyen d'un four à résistance qui entoure, sans la toucher, l'armature extérieure du condensateur de mesure. La température est lue soit sur un thermomètre à mercure, soit sur la pince thermoélectrique. L'intensité de la réaction s'apprécie aisément à l'abondance du dépôt rougeâtre, huileux, qui coule dans le flacon purgeur, ainsi qu'aux nuages plus ou moins opaques formés dans le laveur de sortie.

Les résultats ont ici encore été négatifs. Tant que la température se maintient au voisinage de 260° - 270° , on ne recueille ni charges positives ni charges négatives. Pourtant la réaction est intense; le chlorure de soufre distille d'une manière bien visible. De très petites perturbations s'observent parfois quand la réaction est trop vive. Mais les effets s'expliquent toujours très bien, soit par une légère convection de poussières de soufre, soit par l'ionisation thermique.

La combinaison directe du soufre et du chlore ne se fait pas avec phosphorescence.

I. *Action du gaz chlorhydrique sur le zinc*. — Les quelques exemples analysés ci-dessus ont tous conduit à un résultat négatif. Ils démontrent que l'action chimique par elle-même (lorsqu'on est à l'abri des effets de convec-

(¹) M. de Broglie a observé que les fumées résultant de la combustion de l'arsenic dans le chlore sont conductrices (*Comptes rendus*, 1909, p. 1457). Les observations qui précèdent expliquent ce résultat.

tion, d'incandescence, etc.) ne produit aucune conductibilité dans le milieu. Il aurait été fastidieux d'étendre la vérification à des cas plus nombreux. Mais nous avons jugé intéressant d'étudier un exemple où *la même réaction* se produit indifféremment par voie sèche ou par voie humide. Si la réaction par voie sèche donne un gaz isolant, alors que la réaction par voie humide donne un gaz conducteur, il y aura là une forte présomption en faveur de l'hypothèse qui rattache l'ionisation par action chimique à l'ionisation par barbotage.

La production d'hydrogène par action de l'acide chlorhydrique sur le zinc nous a paru convenir pour cette recherche. On sait depuis longtemps que l'hydrogène naissant est fortement conducteur lorsqu'il est préparé par voie humide. Cet exemple est même, semble-t-il, le premier où l'on ait signalé l'électrisation par action chimique (Lavoisier, Pouillet). Il est possible, par action du gaz chlorhydrique sur le zinc sec, d'obtenir de l'hydrogène en quantité appréciable à une température où l'effet Richardson n'est pas encore sensible. Nous avons entrepris d'examiner la conductibilité du gaz produit dans ces conditions.

Le gaz chlorhydrique a été préparé, soit en faisant tomber goutte à goutte de l'acide sulfurique dans un ballon à demi rempli d'acide chlorhydrique pur, soit en chauffant du chlorure de sodium fondu dans de l'acide sulfurique concentré. Dans ce dernier cas, le gaz chlorhydrique est sec; dans le premier cas, on le dessèche sur une longue colonne d'anhydride phosphorique. Un tampon de coton de longueur convenable arrête les ions produits dans le ballon.

Les premiers essais ont été faits sur de la tournure de zinc. Mais, sous cette forme, le zinc s'attaque mal, à moins qu'on n'élève la température au delà de la limite d'ionisation thermique. Les expériences définitives ont été effec-

tuées avec du zinc en poudre. Dans ces conditions l'attaque est bien plus facile. Malheureusement, le zinc en poudre est toujours faiblement oxydé (comme la tournure de zinc d'ailleurs). Il se forme donc durant la réaction une petite quantité de vapeur d'eau. Si l'eau se condense en proportion appréciable, il peut se produire des effets de barbotage analogues à ceux qui ont été signalés plus haut dans l'oxydation spontanée du sodium (p. 104). De fait nous avons pu constater, à la fin de certaines expériences, qui en apparence avaient donné un résultat positif, la présence à la surface du zinc de très petites soufflures blanchâtres : ces soufflures étaient dues certainement à des bulles d'hydrogène dégagées à travers le chlorure de zinc humide. On évite complètement la formation des soufflures et des effets de barbotage parasites : 1° en employant de la poudre de zinc aussi peu oxydée que possible ; 2° en desséchant parfaitement le gaz chlorhydrique et l'air du soufflage ; 3° en chauffant le zinc avant chaque expérience à haute température dans un courant d'air sec.

Dans une première série d'expériences, le zinc est chauffé dans un four électrique raccordé au condensateur de mesure. Le four a 50^{cm} de long environ. Il porte suivant l'axe un tube de porcelaine de Bayeux dans lequel on peut introduire une très longue nacelle de laiton. C'est tout le long de cette nacelle qu'on place la poudre de zinc étalée sur une très grande surface. L'expérience montre que la nacelle elle-même n'est pas attaquée d'une façon sensible dans les conditions où l'on opère.

Lorsqu'on considère l'expérience comme terminée, on arrête le courant de gaz chlorhydrique, et, sans éteindre le four, on fait passer dans le tube un courant d'air sec suffisamment prolongé pour balayer toute trace de gaz chlorhydrique. Puis on laisse refroidir et on sort la nacelle de laiton. Si l'expérience a été bien conduite, c'est-à-dire si l'attaque a été notable et si l'on a évité la présence de

l'eau, le zinc offre un aspect particulier : sa surface est devenue plus claire, et lorsqu'on gratte la surface la masse paraît grisâtre. La poudre, tout en gardant la disposition qu'on lui avait donnée, est devenue compacte et cohérente. Elle semble agglomérée par l'effet de la réaction, sans doute par suite d'une légère formation d'oxychlorure.

Pour se rendre compte du degré de l'attaque, on dose le chlore dans le produit de la réaction. La substance, abandonnée à elle-même, devient déliquescence avec le temps. Si l'on y verse une goutte d'eau distillée, il se produit un échauffement local sans effervescence ; il y a hydratation du chlorure anhydre (et non action de traces de gaz chlorhydrique occlus). On épuise le chlorure de zinc par des lavages répétés à l'eau distillée, et on dose le chlore dans les eaux de lavage par l'azotate d'argent titré.

Voici le résultat d'une expérience :

HCl gaz et Zn en poudre. — Voltage : — 1 boîte. — T = 350°.

4,40 ^h . ^m ...	Courant d'air sec pour sécher le zinc	On isole l'électromètre
4,50....	Courant de HCl sec	Néant en 5 minutes
5,00....	Débit très fort	Néant en 5 minutes
5,12....	Débit encore plus fort	Effet extrêmement faible (25° en 1 minute)
5,15....	Débit un peu moindre	Néant sensiblement
5,17....	Débit modéré	Néant
5,24....	»	Néant
5,30....	On arrête l'expérience	L'électromètre est mis au sol

La déviation totale, à la fin de l'expérience, n'atteint pas 250 divisions, bien que l'électromètre soit resté isolé pendant 50 minutes. On peut considérer cette stabilité comme très bonne, si l'on songe que pendant tout ce temps il a circulé à travers le condensateur un courant de gaz chlorhydrique intense. L'ionisation due à l'attaque du zinc est pratiquement nulle.

Le dosage a donné le résultat suivant :

Eaux de lavage rassemblées et portées à 500cm^3 ; dilué 10 fois et titré sur 20cm^3 .

Az O^3Ag	1,45 normal
Moyenne de 3 prises d'essai...	3 gouttes = $0\text{cm}^3,15$
Hydrogène dégagé.....	$250.0,15 \text{ } 1,45.11\text{cm}^3 = \text{app. } 600\text{cm}^3$

D'autres expériences ont donné des nombres du même ordre : 700cm^3 , 900cm^3 . On voit que le dégagement d'hydrogène est assez notable pour que l'expérience permette une conclusion nette. Des dégagements d'hydrogène beaucoup plus faibles, *lorsqu'ils ont lieu par voie humide*, donnent une ionisation extrêmement notable.

Les expériences qui précèdent ont été troublées parfois par l'apparition d'effets accidentels, dus soit à un chauffage trop fort, soit à une décharge par convection, soit surtout à l'emballlement de la réaction produisant le gaz chlorhydrique (il arrive alors que le tampon de coton ne suffit plus à arrêter les charges du gaz).

Afin de pouvoir opérer à débit gazeux faible sans risquer de laisser perdre les ions par diffusion, nous avons fait une seconde série d'expériences où la réaction se passe de nouveau à l'intérieur même du condensateur de mesure. A cet effet l'électrode centrale de ce condensateur a été prolongée d'une grande longueur, afin de pénétrer jusqu'au milieu du four. Le tube de Bayeux, garni extérieurement d'un revêtement métallique, joint au tube extérieur du condensateur, est porté sur des cales isolantes dans l'axe du four qu'il ne touche en aucun point. Dans ce dispositif, les ions sont recueillis à l'endroit même où ils peuvent se former.

Le résultat des expériences a été le même que précédemment, avec cette différence que les perturbations accidentelles sont diminuées et que la stabilité de l'électromètre est accrue. On a pu laisser une des paires de quadrants

isolée pendant une demi-heure et plus sans obtenir un déplacement du spot supérieur à une centaine de divisions.

Les dosages de chlore ont conduit à des nombres très voisins des précédents. La quantité totale d'hydrogène dégagée pendant la réaction peut atteindre et dépasser 1000^{cm³}. Malgré cela, on ne recueille aucun courant, ni positif, ni négatif.

Conclusion concernant les réactions chimiques par voie sèche.

On comprendra que sur un sujet aussi vaste il soit impossible de porter un jugement définitif en se fondant sur des expériences isolées. Pourtant les réactions qui ont été examinées ici nous paraissent assez variées et assez caractéristiques pour permettre d'arriver à une conclusion provisoire.

De toutes les réactions chimiques envisagées par nous, il n'en est aucune qui par elle-même soit accompagnée d'ionisation (¹). De toutes celles qui ont été étudiées par ailleurs (²), il n'en est aucune où une semblable ionisation ait été mise en évidence d'une façon certaine. Les résultats de sens contraire qui ont été annoncés parfois n'ont pas reçu confirmation (cas du peroxyde d'azote, du chlorhydrate d'ammoniaque, etc.). Il semble donc que l'action chimique ne soit pas par elle-même cause d'ionisation. C'est la conclusion à laquelle sont arrivés aussi MM. de Broglie et Brizard (³).

Nous pouvons maintenant aborder la question posée au

(¹) Le cas de la phosphorescence du phosphore doit être mis à part et faire l'objet de nouvelles recherches.

(²) Voir en particulier G. REBOUL, *Loc. cit.*

(³) Voir DE BROGLIE et BRIZARD, *Comptes rendus*, 1909, et *Le Radium*, 1910.

début de ces recherches : l'ionisation des gaz récemment préparés est-elle d'origine chimique ? Nous devons considérer l'affirmative comme peu vraisemblable *a priori*. Si les réactions par voie sèche donnent des gaz isolants, il est difficile d'admettre que les bouleversements moléculaires soient plus efficaces en milieu aqueux. L'hypothèse émise en 1899 par Kösters va se trouver confirmée par les expériences qui suivent : l'ionisation des gaz préparés par voie humide présente, dans ses traits essentiels, les caractères de l'ionisation par barbotage.

QUATRIÈME PARTIE.

RÉACTIONS CHIMIQUES PAR VOIE HUMIDE.

1. — Signe de la charge totale.

Le premier problème que nous avons cherché à résoudre est le suivant : le signe de l'électrisation d'un gaz préparé par voie chimique est-il le même que le signe de l'électrisation produite par barbotage du même gaz dans la même liqueur ?

Les expériences qui suivent ont toutes été faites avec l'hydrogène dégagé par action de l'acide chlorhydrique sur le zinc :

Un flacon d'un litre, à demi rempli d'acide chlorhydrique, possède deux bouchons interchangeables. Le premier porte un barboteur Villiers, le second porte un bâton de zinc venant plonger dans le liquide. Ce bâton est suspendu directement ou par l'intermédiaire d'un fil de platine à un tube de dégagement en cuivre. On le relie métalliquement au sol. Le barboteur Villiers est en rapport avec un appareil à hydrogène pur, susceptible de

produire un barbotage intense; un tampon de coton placé entre l'appareil à hydrogène et le barboteur arrête les ions de l'hydrogène naissant qui sert au barbotage. Un condensateur cylindrique convenablement protégé sert de cylindre de Faraday.

L'acide chlorhydrique employé est l'acide pur du commerce. Il fume très fortement à l'eau. Nous l'avons utilisé le plus souvent après l'avoir dilué de 4, 10 ou 20 fois son volume d'eau.

Voici les résultats comparatifs de quelques mesures :

Déviatiou de + 250 divisions.

I. Barbotage d'hydrogène.

II. Production d'hydrogène.

250"	56"
120	24
200	9

On voit que le signe de la charge totale est dans les deux cas *positif*, mais la grandeur des charges est entièrement différente. Cette différence est d'autant plus frappante que les débits gazeux lus au compteur Junkers sont les mêmes dans les deux cas.

L'opposition devient plus nette encore si, au lieu de laisser l'hydrogène se dégager sous sa propre pression, on accélère le débit par un soufflage d'air (ou d'hydrogène). On observe alors des phénomènes différents selon que le dégagement d'hydrogène a lieu, comme ci-dessus, dans un acide concentré, ou dans un acide très dilué. Avec l'acide concentré, les effets demeurent positifs, ils augmentent même un peu d'intensité. Avec l'acide dilué, les effets, qui sont primitivement très faibles (mais toujours positifs), deviennent *très gros et négatifs*. Le barbotage d'hydrogène donne toujours un effet *positif*.

On voit que, dans certains cas du moins, le signe de la charge totale n'est pas le même pour un même gaz quand

cette charge s'obtient par barbotage ou quand elle s'obtient par réaction chimique.

De plus, le signe dépend des conditions de débit et de l'activité de la réaction. On a dit, à propos de l'ionisation par barbotage, que l'inversion du signe peut être liée aux conditions particulières de l'expérience. C'est ce qui se produit effectivement dans les actions chimiques.

2. — Points d'inversion.

Lorsqu'on additionne l'eau distillée de quantités croissantes d'impuretés acides, on arrive rapidement à un *point neutre* ou *point d'inversion*, c'est-à-dire à une teneur pour laquelle les gaz du barbotage ne sont plus chargés. Nous avons fait voir ci-dessus que cette neutralité est purement apparente et résulte d'une compensation entre les charges des deux signes. Malgré cela, les points neutres sont fixes, ils dépendent assez peu des conditions particulières où se fait le barbotage.

L'ionisation par action chimique donne lieu, comme on sait, à des inversions du même genre. Nous avons recherché si avec un même liquide l'inversion se produisait en même temps pour les actions chimiques et pour le barbotage. En d'autres termes, si l'on amène au point neutre une liqueur où se fait une réaction chimique, cette liqueur est-elle neutre également pour le barbotage ?

En opérant avec de l'acide chlorhydrique dilué au quart et quelques fragments de zinc ayant déjà servi à d'autres opérations, nous avons observé sans difficulté le phénomène de l'inversion, tel qu'il a été décrit par différents auteurs ⁽¹⁾. Le gaz passe de la charge + à la charge —.

(¹) Voir ENRIGHT, E. BLOCH, etc.

HCl dilué au $\frac{1}{4}$. — Inversion normale.

Temps.	Déviatiou.	Observations.
^h ^m	^s	
4.27.....	+ 4	Signe positif
30.....	5	»
35.....	6,5	»
38.....	13	»
41.....	17	»
45.....	22,5	»
47.....	59	»
50.....	105	»
51.....	Néant	Inversion rapide et nette
52.....	— 75	Signe négatif
53.....	40	»
54.....	30	»
56.....	21	»
5.00.....	16	»
2.....	15	»

Mais, en cherchant à répéter cette expérience en vue de nous assurer de la fixité du point neutre, nous avons abouti à des résultats extraordinairement différents. En partant d'une liqueur invariable (HCl dilué au $\frac{1}{4}$, par exemple), on peut obtenir, selon les conditions où se produit l'attaque, un *signe initial* variable. L'hydrogène naissant peut être chargé au début soit positivement, soit négativement, et le signe de la charge se modifie au cours du temps, suivant une loi qui dépend, elle aussi, de la marche suivie par la réaction.

Les deux Tableaux suivants montrent deux cas types, celui où l'hydrogène ne subit *aucune inversion*, et celui où le gaz passe par *deux inversions* successives.

I. HCl dilué au $\frac{1}{4}$. — *Pas d'inversion.*

Temps.	Déviatiôn.	Observations.
^h ^m	^s	
5.14.....	— 70	Signe négatif
18.....	46	»
22.....	24	»
27.....	20	»
33.....	26	»
37.....	70	»
46.....	44	»
49.....	28	»
55.....	30	»
6.00.....	40	»

II. HCl dilué au $\frac{1}{4}$. — *Deux inversions.*

Temps.	Déviatiôn.	Observations.
^h ^m	^s	
10.37.....	— 225	Signe négatif
—.....	182	»
42.....	90	»
—.....	54	»
—.....	Néant	»
50.....	+200	1 ^{re} Inversion très nette
51.....	50	Signe positif
53.....	21	»
55.....	11	»
56.....	6	»
11.15.....	—170	2 ^e Inversion très nette
16.....	28	Signe négatif
18.....	16	»
21.....	12	»

Il est possible de constater des types de variation intermédiaires entre les précédents : point neutre à l'origine des temps, suivi d'une charge positive ou négative; charge négative à l'origine des temps, suivie d'une inversion.

Nous avons d'abord songé à attribuer cette complexité d'effets aux variations de température qui accompagnent la réaction. Le flacon où se produit l'hydrogène était dans

certain cas porté de la température de 17° à une température voisine de 30° . En plaçant le flacon dans un grand réfrigérant à eau, on diminue beaucoup l'échauffement du liquide; pourtant les phénomènes gardent la même allure et présentent les mêmes variations.

Il nous a semblé naturel alors de voir si la cause de ces variations ne serait pas dans les variations de régime subies par la réaction.

De fait, avec le même acide, le dégagement d'hydrogène dans le flacon se produit d'une manière différente selon les échantillons de zinc qu'on emploie. Lorsqu'on se sert de zinc vieux, déjà attaqué au cours d'opérations antérieures, le dégagement se fait dès les premiers instants d'une manière abondante et tumultueuse. Les bulles qui traversent le liquide se rassemblent avant d'atteindre la surface, et celle-ci laisse échapper des bulles très grosses qui entraînent toujours des gouttelettes liquides. Au contraire, lorsqu'on prend du zinc neuf, l'attaque est d'abord très lente, à cause de la couche d'oxyde qui couvre le métal. Les bulles d'hydrogène se forment lentement, s'élèvent une à une dans le liquide, et restent très petites quand elles éclatent à la surface. Au fur et à mesure que le métal s'attaque, les bulles se font en plus grand nombre; elles finissent par se rassembler en bulles plus grosses, et le dégagement devient tumultueux. Quand le liquide s'épuise, le dégagement diminue et les bulles redeviennent petites. Sous cette forme l'attaque peut se prolonger très longtemps (plus de 24 heures) en ne donnant lieu qu'à un dégagement gazeux intime.

Il semble que le signe négatif de l'hydrogène naissant s'obtienne chaque fois que le gaz se dégage par petites bulles, le signe positif chaque fois qu'il se dégage par grosses bulles.

On s'explique ainsi que, dans le cas normal où l'attaque est tout de suite très vive, on observe régulièrement le

passage du signe + au signe —. Dans le cas où le métal s'attaque d'abord lentement, on observe deux inversions successives. Quand on opère en liqueur très diluée, le dégagement n'est jamais intense et le signe reste toujours négatif. Les cas intermédiaires peuvent se constater lorsqu'on laisse s'écouler quelque temps entre le début de l'attaque et le début des observations à l'électromètre.

3. — Comparaison du barbotage et de l'action chimique.

Si l'on adopte cette manière de voir, il est clair qu'il devient difficile de comparer directement l'action du barbotage et celle du dégagement chimique. Avec nos appareils barboteurs (barboteur Villiers), nous ne disposons pas de la grosseur des bulles; celles-ci sont toujours extrêmement grosses par rapport aux bulles fines de la réaction chimique. Néanmoins, nous avons voulu étudier l'effet comparatif du barbotage aux différents stades de la réaction dans une liqueur où se produit de l'hydrogène. Nous espérons décider de la sorte si les points neutres du barbotage coïncident avec ceux de la réaction chimique.

On reprend le flacon barboteur à ajutages interchangeables. Pour étudier la réaction chimique, on plonge le zinc, suspendu à un fil de platine, dans l'acide chlorhydrique étendu. Un courant d'hydrogène sert à augmenter le débit. Pour étudier le barbotage à un moment donné, on retire le zinc et on le remplace par l'ajutage du barboteur Villiers. L'hydrogène qui sert au soufflage ou au barbotage est emprunté à un grand tube d'hydrogène comprimé muni d'un détendeur réglable (¹).

Le Tableau suivant donne une idée de la marche d'une expérience :

(¹) On a vérifié qu'aux débits les plus forts employés dans les expériences (1 en 3⁵) l'hydrogène sortant du tube à compression n'a par lui-même aucune conductibilité.

Comparaison de l'action chimique et du barbotage.

Déviations :				
Temps.	Action chimique.	Barbotage.	Débit.	Observations.
3.15 ^h ...		+870 ["]	1 ^l en 14,5 ["]	Liqueur initiale.
»		570	11,5	HCl dilué $\frac{1}{4}$.
»		70	3,5	—
3.21....	—230 ["]	»	18,5	Attaque très faible.
22....	140	»	»	—
23....	100	»	»	—
25....	60	»	»	—
26....	50	»	»	—
27....	45	»	»	—
29....	30,5	»	19	Attaque plus vive
30....	32	»	»	—
32....	28	»	»	—
33....	68	»	»	—
35....	110	»	»	—
36....	Néant	»	»	Point neutre.
»	»	+750	20	—
»	»	140	6,5	—
4.07....	+ 31	»	17	—
8....	17	»	»	—
11....	14	»	18	Grosses bulles.
14....	8	»	»	—
15....	6,5	»	»	—
»	»	+570	20	—
»	»	200	6,5	—
26....	8	»	17	—
30....	13	»	»	—
36....	23	»	18	—
40....	32	»	»	Nombreuses petites bulles
44....	46	»	»	—
45....	156	»	»	—
46....	300	»	»	—
»	Néant	»	»	Point neutre.
»	»	+450	—	—
5.01....	— 30	»	»	Petites bulles.
5....	14	»	»	—
9....	10	»	»	—
10....	9	»	»	—
»	»	+520	20	—
»	»	200	7	—

Des séries du même genre ont été effectuées avec de l'acide chlorhydrique plus dilué ($\frac{1}{10}$) et des échantillons de zinc différents. Elles ont conduit au même résultat. Nous pouvons conclure de ces expériences que le barbotage et la réaction chimique ne présentent aucun parallélisme au point de vue du signe de la charge totale. Tandis que la réaction chimique donne lieu suivant les cas à une ou deux inversions, le barbotage de l'hydrogène donne *toujours un signe positif*. Il n'y a donc pas à chercher de correspondance entre les points neutres, ni entre les signes de charges donnés par la même liqueur. Nous savons déjà, par les expériences sur le barbotage, que l'ionisation du gaz ne disparaît pas au point neutre, qu'elle est simplement masquée par compensation. Il convient donc de ne pas tirer des comparaisons précédentes une conclusion d'une portée trop étendue. Deux faits semblent acquis : 1° L'ionisation par voie chimique est en relation étroite avec le régime de bulles sous lequel se fait le dégagement gazeux ; 2° Si cette ionisation est identique dans le fond à l'ionisation par barbotage, il nous est impossible de le vérifier par une comparaison grossière, faite sous des régimes de dégagement sans rapport l'un avec l'autre.

4. — Influence de la grosseur des bulles.

Si l'on veut comparer les actions de barbotage et les actions chimiques dans des conditions tout à fait correctes, il faut produire dans les deux cas des bulles de dimensions analogues. Nous avons fait quelques essais pour obtenir par barbotage des dégagements en bulles fines (soufflage à travers des toiles tendues ou des réseaux métalliques), mais nous avons vite reconnu qu'on gagne peu par ces artifices. Les bulles se forment toujours trop lentement et grossissent beaucoup avant de se détacher. L'action de l'acide chlorhydrique dilué sur le zinc vieux donne au con-

traire des dégagements par bulles très fines, dont la petitesse est hors de proportion avec tout ce qu'on peut réaliser par barbotage. Dans tout ce qui suit, nous appelons *bulles très fines* des bulles dont le diamètre apparent est à la limite du pouvoir séparateur de l'œil. On ne peut donc parler de la forme de ces bulles, qui sont pratiquement assimilables à des points, ni dire si elles transportent à leur intérieur un peu de liquide qui les alourdit (¹). Ces bulles sont généralement très nombreuses; elles forment au sein du liquide des tourbillons opalescents qu'il est difficile de résoudre en leurs éléments. Sitôt qu'une bulle atteint un diamètre de 1^{mm}, nous la qualifions de *grosse bulle*.

Ne pouvant diminuer les bulles du barbotage au point d'en faire des bulles très fines, nous avons songé à augmenter les bulles des réactions chimiques au point d'en faire de grosses bulles.

Un premier essai a été fait de la manière suivante : On prend un matras de 300^{cm}³ dont le diamètre maximum (au ventre) est de 85^{mm} et le diamètre minimum (à la naissance du col) de 24^{mm} seulement. Les surfaces correspondantes sont dans le rapport de 1 à 12. On remplit ce matras jusqu'au diamètre maximum avec de l'acide chlorhydrique dilué au $\frac{1}{20}$, puis on ajoute quelques fragments de zinc vieux. La réaction se fait d'une manière vive, mais par bulles très fines. L'hydrogène dégagé est envoyé à l'aide d'un courant d'air rapide (1^l en 11'') dans un condensateur où l'on recueille les ions. On remplit ensuite le matras jusqu'au col avec de l'acide chlorhydrique au même degré de dilution, et on refait une mesure à l'électromètre. Puis on enlève la moitié du liquide et on recommence. En opérant par lectures croisées, on élimine l'erreur pouvant provenir de ce que le liquide se souille

(¹) Comparez DE BROGLIE, *Comptes rendus*, 1910.

peu à peu de chlorure de zinc. Cette erreur est nécessairement très faible, car l'attaque porte sur des quantités de matières très petites et le dégagement d'hydrogène est infime.

Voici le Tableau des lectures faites dans ces conditions :

Matras à long col. — $\text{HCl } \frac{1}{20}$. — Ions négatifs.

Grand niveau.....	— 250° en	12,5
Petit »	»	120
Grand »	»	8,5
Petit »	»	50
Grand »	»	9,5
Petit »	»	33
Grand »	»	7
Petit »	»	38

On voit que la différence des courants recueillis est très grande et systématique. Quand le matras est rempli jusqu'au col, le courant est $\frac{1}{5}$ ou $\frac{1}{10}$ de ce qu'il est avec le matras rempli à moitié. D'ailleurs, si l'on examine le matras pendant la réaction, on constate que celle-ci ne varie pas d'intensité d'une manière appréciable lorsqu'on ajoute ou qu'on retranche du liquide. Les nuages opalescents qui s'élèvent au-dessus du zinc gardent très sensiblement le même aspect. Seulement, quand le liquide affleure à mi-hauteur, les bulles formées, qui sont toutes très fines, se dégagent librement à la surface. Au contraire, quand le liquide affleure au col, une grande partie des bulles se rassemble dans le liquide ou le long de la paroi avant d'arriver à la surface : il se forme alors de grosses bulles mélangées aux petites bulles. L'expérience indique qu'au point de vue de l'ionisation les petites bulles sont beaucoup plus efficaces que les grosses.

Le dispositif qui précède prête à l'objection qu'on fait varier beaucoup, d'une expérience à l'autre, la hauteur de liquide qu'ont à traverser les bulles avant d'atteindre la surface. Afin d'éliminer cette objection, nous avons rem-

placé le matras à long col par un flacon d'un litre à goulot étroit. Le diamètre du flacon est de 92^{mm} , le diamètre du goulot de 20^{mm} , les surfaces sont dans le rapport de 1

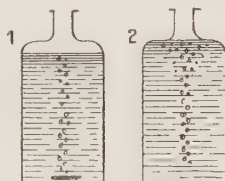


Fig. 25.

à 20. On peut amener, par une très petite addition de liquide, le niveau de la hauteur 1 à la hauteur 2 (*fig. 25*).

Voici le résultat donné par ce dispositif.

Flacon de 1 litre. — $\text{HCl } \frac{1}{20}$. — Ions négatifs.

Niveau.	Déviatiou.
1.....	8"
2.....	35
1.....	7
2.....	22

La différence signalée plus haut se retrouve avec une grande netteté. Pour dissiper tout doute sur l'influence possible d'un accroissement de hauteur du liquide, on a

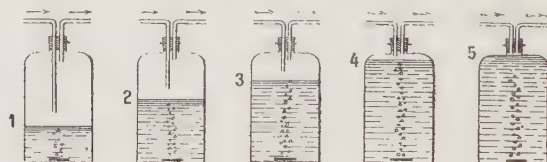


Fig. 26.

fait des mesures systématiques en remplissant progressivement le flacon à des niveaux croissants et réglant chaque fois l'ajutage d'amenée de l'air de façon que le soufflage se fasse dans les mêmes conditions (*fig. 26*).

Pour la dernière lecture, on a eu soin d'amener le niveau au diamètre le plus étroit. Voici les nombres obtenus :

Niveau.	Déviatio.
1.....	8''
2.....	7,5
3.....	8
4.....	6
5.....	650

On remarque très bien que la formation des bulles demeure la même dans tous les cas, mais qu'au dégagement les bulles fines cèdent la place aux grosses sitôt que le liquide affleure au niveau le plus étroit.

Nous concluons de là que, toutes choses égales d'ailleurs, l'aire de la surface par où sortent les bulles joue un rôle important dans l'ionisation par voie chimique. Les effets d'ionisation diminuent beaucoup sitôt que la surface est le siège d'un dégagement par bulles relativement grosses.

Il nous a semblé désirable de confirmer les résultats qui précèdent à l'aide d'expériences où l'on ne modifierait ni la masse ni la surface du liquide étudié. Pour cela, il est nécessaire d'avoir un dispositif permettant de modifier à volonté la grosseur des bulles *pendant* leur ascension. On arrive assez bien à ce résultat en interposant dans la masse du liquide des obstacles convenablement choisis. Après divers essais, nous avons adopté le procédé suivant (*fig. 27*) :

L'acide chlorhydrique est contenu dans un grand entonnoir de verre où on le fait affleurer à niveau fixe. On peut poser dans cet entonnoir un têt en terre, de dimension moyenne, percé en son milieu d'un trou très petit. L'hydrogène dégagé au fond de l'entonnoir vient se rassembler sous cette sorte de cloche et les petites bulles se

rencontrant au voisinage du trou s'y réunissent pour former de grosses bulles. En prenant deux têts à rôtir identiques, percés l'un d'un trou de $1^{\text{mm}},8$, l'autre d'un trou de 22^{mm} , on obtient deux dégagements d'hydrogène

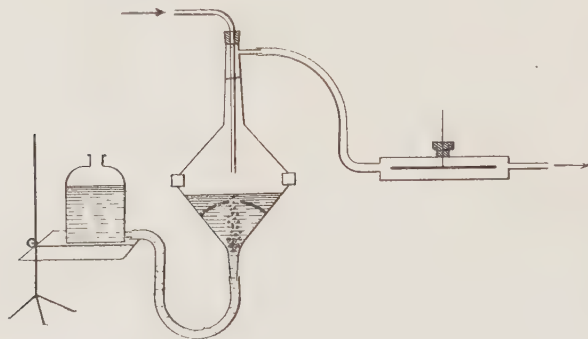


Fig. 27.

identiques quant au débit, mais différents par la grosseur des bulles. L'appareil est complété par un second entonnoir joint au premier par une rondelle de bois collée à l'arcanson. Un débit d'air de vitesse convenable entraîne les ions dans le condensateur de mesure.

Opérant alternativement avec le têt n° 1 (gros trou) et le têt n° 2 (petit trou), on constate à l'électromètre des différences notables. Une déviation de 250 divisions, qui s'obtient dans le premier cas en $90''$, prend dans le second cas un temps extrêmement long, 40 minutes au moins. On voit très bien les bulles très fines traverser le gros trou sans modification (sauf aux bords), tandis que le petit trou laisse échapper un chapelet de bulles assez grosses.

Le résultat est le même, si, pour diminuer le volume d'air, on supprime l'entonnoir supérieur et qu'on recouvre l'entonnoir inférieur d'un couvercle métallique plat. Le soufflage se fait alors horizontalement par deux trous percés dans la rondelle de bois. Ici encore, les effets

d'ionisation observés avec le têt n° 1 sont 30 ou 40 fois supérieurs à ceux que donne le têt n° 2.

Nous pouvons donc conclure avec une grande probabilité à l'importance du rôle joué dans les effets chimiques par la petitesse des bulles. L'intensité des effets est d'autant plus grande que la rupture des surfaces se fait par bulles plus petites. Ceci est d'accord avec les remarques faites en étudiant les phénomènes d'inversion. Il y a également accord avec ce que nous savons des effets capillaires en général : ici aussi les gouttes très petites jouissent de propriétés singulières que ne possèdent pas les gouttes ordinaires ⁽¹⁾.

5. — Liquides superposés.

Il existe un autre moyen de montrer que l'ionisation par voie chimique est d'origine superficielle. Si l'hydrogène naissant devait sa charge aux ions électrolytiques contenus dans la masse du liquide, il est probable que les impuretés superficielles ne modifieraient pas grandement le phénomène : tout au plus pourrait-on constater une diminution plus ou moins nette des effets par suite de l'obstacle apporté au transport des ions par la couche de passage. Au contraire, si la présence d'une pellicule liquide à la surface de l'acide chlorhydrique entraîne un changement radical dans le phénomène, nous aurons là une confirmation de notre hypothèse, savoir que les forces électriques mises en jeu au moment de l'ionisation ont leur siège dans la couche superficielle elle-même.

L'influence d'une couche superficielle nous avait déjà frappé lorsque nous avons examiné les effets de barbotage dans le mercure. Lorsqu'on opère sur du mercure

(1) Voir H. OLLIVIER, *Recherches sur la capillarité* (Ann. de Chim. et de Phys., t. X, 1907, p. 229).

bien sec, les effets de barbotage sont rigoureusement nuls. Quand le mercure est recouvert d'une couche d'eau, les effets de barbotage sont pratiquement les mêmes que dans l'eau distillée. Si l'on décante la couche d'eau sans sécher la surface du mercure, on continue à obtenir par barbotage des effets notables, à peine inférieurs à ceux que donne l'eau. C'est seulement après avoir fait le vide pendant longtemps qu'on débarrasse la surface du mercure de la couche d'humidité qui le recouvre et que les effets de barbotage redeviennent nuls (1). On a là un premier exemple du rôle joué par les impuretés superficielles.

Nous allons voir que ce rôle est tout aussi grand dans l'action de l'acide chlorhydrique sur le zinc.

Les expériences qui suivent ont toutes été faites avec de l'acide dilué au $\frac{4}{20}$ et avec les deux mêmes fragments de zinc. Le dégagement d'hydrogène se fait par bulles fines d'une manière vive, mais régulière. Les ions sont entraînés par un courant d'air dans le condensateur de mesure. Celui-ci est généralement chargé à un potentiel négatif de 90 volts.

On commence par observer les effets dans le liquide pur. Ils sont généralement très gros, et augmentent durant les premières minutes jusqu'à ce que la réaction ait atteint son état de régime. Avec un courant gazeux de 1^l en 11 secondes, on trouve pour les temps de déviation (250^d) les nombres suivants : 22, 16, 14, 5, 14 secondes (lectures successives).

On verse alors à l'aide d'une pipette une goutte d'*huile d'olive* à la surface du liquide. Avec un flacon de large section, cette goutte n'arrive pas à recouvrir la surface. Il semble même qu'elle s'étale moins bien sur l'acide chlorhydrique que sur l'eau pure. En ajoutant quelques gouttes de plus (de 5 à 10), on arrive à produire des

(1) Cf. M. DE BROGLIE, *Comptes rendus*, 1910.

taches très larges qui recouvrent la plus grande partie de la surface. Parallèlement, le courant recueilli à l'électromètre baisse dans de fortes proportions. Les lectures successives deviennent : 70, 85, 114, 240 secondes. A ce moment, l'huile forme sur le liquide une pellicule continue, sauf au centre, où le dégagement se fait encore par une surface d'acide. En ajoutant beaucoup d'huile de façon à recouvrir entièrement le liquide, les effets à l'électromètre deviennent pratiquement nuls.

La suppression des effets s'obtient plus nettement encore avec des liquides comme la *benzine* ou le *pétrole*. Nous indiquerons les résultats donnés par ce dernier liquide. Ici encore une goutte ne suffit pas à recouvrir la surface, mais on arrive très bien à ce résultat avec sept ou huit gouttes.

HCl dilué au $\frac{1}{20}$. — Gouttes de pétrole.

Ions négatifs.....	déviati <u>on</u> (250 divisions)
Au début.....	10
Mis 1 goutte de pétrole.	13
»	225
»	300
Mis 3 gouttes de pétrole.	355
Ions positifs.....	600

Ainsi qu'on le voit, l'addition de pétrole change du tout au tout la grandeur des effets dus à la réaction chimique. Si l'on tient compte de ce qu'on opère sur 500^{cm}³ d'eau acidulée et de ce que le pétrole est presque insoluble dans l'eau, on conviendra que la suppression des effets ne provient pas d'une modification apportée à la masse du liquide, mais seulement du changement de surface.

Nous parlons d'une *suppression d'effets* alors que les nombres ci-dessus indiquent seulement une réduction énorme. Pour justifier cette expression, nous ferons re-

marquer qu'avec 7 gouttes de pétrole on forme à la surface du liquide une pellicule extrêmement ténue, qui peut très bien n'être pas cohérente partout ni à chaque instant. En versant du pétrole en quantité suffisante pour avoir une couche d'épaisseur visible, la réduction des effets est encore plus nette. On n'observe plus alors, à l'électromètre, aucune déviation certaine ⁽¹⁾.

6. — Couches de liquides actifs.

L'action des huiles, du pétrole, de la benzine, nous montre que l'ionisation par voie chimique est une action superficielle. Elle paraît montrer davantage. La benzine, le pétrole, les huiles sont des corps *inactifs par barbotage*. La suppression complète des effets s'explique immédiatement, si l'on considère l'ionisation par voie chimique comme identique au barbotage.

Pour contrôler cette hypothèse, nous avons cherché à voir ce que donnent les liquides *actifs par barbotage* (alcool, éther, acétone, etc.). Ici, l'on est forcément limité dans le choix des substances à employer. Il faut, en effet, que la substance soit : 1° moins dense que l'eau, de façon à rester à la surface ; 2° qu'elle ne se mêle pas à l'eau, de façon à donner une couche bien limitée. La première condition se réalise facilement, mais il n'en est pas de même de la seconde. Les carbures neutres, non miscibles à l'eau, appartiennent tous à la classe des liquides inactifs ; il y a peut-être corrélation entre les deux propriétés. Les liquides actifs sont toujours plus ou moins solubles dans l'eau, et tout ce qu'on peut tenter, c'est de

(1) Pour que la suppression des effets soit rigoureuse, il convient d'opérer sur des bulles très fines. Avec de grosses bulles, les phénomènes deviennent confus. On s'explique ainsi que certains observateurs, en refaisant des expériences très analogues aux nôtres, aient pu croire à une persistance de l'ionisation. Cf. DE BROGLIE, *Comptes rendus*, 1910.

les verser avec précaution, de façon à constituer une couche aussi nette que possible. On note alors les effets à l'électromètre, eu même temps qu'on suit la dissolution de la couche. La réapparition des effets dans ce cas est aussi instructive que leur disparition définitive avec les liquides neutres.

A. — *Acétone*. — L'acétone employée pour ces expériences est l'acétone ordinaire du commerce. Elle est souillée de produits goudronneux qui la rendent un peu moins fluide que l'acétone pure. En la versant avec précaution à la surface de l'eau, on peut obtenir des couches surnageantes, de hauteur égale à 2^{cm} ou 3^{cm}, qui se maintiennent assez longtemps, malgré l'agitation due au dégagement gazeux (bulles très fines). Ces couches d'acétone prennent assez rapidement une teinte laiteuse, par émulsion des impuretés qu'elles contiennent. En même temps, elles augmentent un peu de viscosité, le dégagement des bulles se fait moins aisément, un certain nombre d'entre elles adhèrent à la surface. Peut-être faut-il attribuer à ces circonstances la très grande netteté des effets fournis par l'acétone (1). Nous aurons l'occasion de revenir, plus loin, sur quelques essais faits avec l'acétone pure.

Couches d'acétone.

Acide chlorhydrique seul.....	250 ^d en 9 ^s
Versé acétone, couche de 4 ^{cm}	néant en 1 ^m , 2
Enlevé acétone, couche de 0 ^{cm} , 8...	néant en 1 ^m , 2
Enlevé acétone, couche de 0 ^{cm} , 2...	effet presque nul
Acide chlorhydrique seul.....	250 ^d en 14 ^s
Versé acétone, couche de 2 ^{cm} , 5....	néant pendant 1 ^m
Après 2 minutes.....	250 ^d en 40 ^s
Remis un peu d'acétone (2 ^{cm} ^s à 3 ^{cm} ^s).	néant pendant 1 ^m
Après 2 minutes.....	250 ^d en 330 ^s

(1) Au sujet de l'effet exercé sur l'électrisation par l'addition de liquide visqueux (glycérine), voir HANKEL, *Ann. der Phys.*, t. XXII, 1885, p. 387.

On voit que l'acétone supprime les effets sitôt qu'elle est ajoutée en couche un peu notable. A mesure que la couche disparaît par mélange, les effets reviennent un peu, mais ils demeurent beaucoup moins intenses qu'avec l'acide chlorhydrique seul. Si l'on ajoute beaucoup d'acétone, et qu'on agite violemment le liquide de façon à le rendre homogène, les effets demeurent très petits. Il suit de là que, *même avec un liquide actif au barbotage* ⁽¹⁾, on peut diminuer et rendre pratiquement nulle l'ionisation par voie chimique. Le même résultat découle des expériences suivantes.

B. — *Alcool éthylique.* — L'alcool absolu se dissout très vite dans l'eau. Néanmoins, en le versant avec beaucoup de précaution, on peut obtenir des couches bien limpides, subsistant pendant une dizaine de minutes. Ces couches disparaissent par le bas, en se désagréant par dissolution; elles s'évaporent également très vite, surtout dans un courant gazeux. Voici le résultat d'une série d'observations :

Couches d'alcool éthylique.

Acide chlorhydrique.....	250 ^d en 20 ^s
Versé alcool absolu, couche de 1 ^{cm}	néant
Après 2 minutes.....	néant
Après 4 minutes.....	250 ^d en 150 ^s
Après 6 minutes.....	250 ^d en 54 ^s
Versé alcool 95°, couche de 1 ^{cm}	néant
Après 10 minutes.....	»
Liquides parfaitement mélangés.....	»

Nous avons vérifié que l'alcool, comme l'acétone, donne au barbotage des effets intenses (barbotage d'air ou d'hydrogène).

(1) Nous avons vérifié que l'acétone donne, soit par barbotage d'air, soit par barbotage d'hydrogène, des effets d'ionisation intenses.

Une liqueur chlorhydrique à laquelle on ajoute beaucoup d'alcool ou d'acétone, de façon à supprimer l'ionisation par voie chimique, continue à donner avec un fort barbotage d'hydrogène des effets très gros.

C. — *Alcool amylique*. — L'alcool amylique appartient nettement à la classe des liquides actifs par barbotage. Nous avons vérifié ce point à l'aide du barboteur Villiers, en employant soit de l'air, soit de l'hydrogène. De plus, l'alcool amylique n'est pas miscible à l'eau. En le versant à la surface de l'acide chlorhydrique dilué, on obtient des couches extrêmement nettes et qui, même sous faible épaisseur (1^{mm} par exemple), se maintiennent très longtemps. Nous avons jugé avantageux de répéter sur l'alcool amylique les expériences déjà faites sur l'alcool ordinaire. A cause de la très faible solubilité de l'alcool amylique, la suppression d'effets qu'on observe peut très difficilement s'attribuer à une modification introduite dans la masse du liquide.

Couches d'alcool amylique.

Acide chlorhydrique (ions négatifs)....	250 ^d en	20 ^s
5 ^{cm} alcool amylique (couche recouvrant		
presque toute la surface).....	»	300 ^s
Après 3 minutes.....	»	820 ^s
Puis.....	néant sensiblement	
Ions positifs.....	néant	
Acide chlorhydrique (ions négatifs)...	250 ^d en	7 ^s ,5
5 ^{cm} alcool amylique (tache couvrant mal).	»	140 ^s
Tache couvrant beaucoup mieux.....	»	620 ^s
Tache dissoute complètement.....	»	280 ^s
Ions positifs.....	»	1000 ^s

Il suffit d'une proportion d'alcool amylique de 1 pour 100 pour supprimer pratiquement les effets des deux signes. La suppression a lieu dès que la couche d'alcool

amylique recouvre la région de la surface par où se fait le dégagement des bulles. Elle est presque complète. Quelques bulles seulement, en rencontrant la tache d'alcool amylique, dévient de leur route et longent tangentiellement la surface pour venir éclater dans l'acide libre; celles-là peuvent encore donner un très faible effet à l'électromètre. Si l'on agite violemment le liquide de façon à produire un mélange parfait, les effets demeurent pratiquement nuls.

D. — *Benzine phéniquée*. — La benzine, tenant en dissolution du phénol, devient active par barbotage ⁽¹⁾ (air ou hydrogène), d'ailleurs à un assez faible degré. Nous avons vérifié qu'elle se comporte comme la benzine pure, c'est-à-dire qu'en couche même très mince elle supprime complètement l'ionisation par voie chimique.

E. — *Conclusion*. — Il est difficile de tirer des expériences qui précèdent autre chose que la conclusion suivante :

L'ionisation par voie chimique est une action superficielle comme l'ionisation par barbotage.

Les liquides actifs et inactifs par barbotage ne se classent pas immédiatement de la même manière lorsqu'on compare l'effet qu'ils exercent sur les réactions chimiques.

Mais il est impossible d'en tirer argument contre l'analogie profonde des deux phénomènes. Ici encore, nous devons observer que le barbotage se fait dans des conditions totalement différentes, selon qu'on procède par insufflation directe ou par dégagement chimique. Rien n'autorise à prévoir qu'on obtienne les mêmes effets avec de grosses bulles et avec des bulles très fines.

(¹) Voir DE BROGLIE, *Recherches sur les centres électrisés de faible mobilité*, p. 51.

7. — Brouillards et projections.

Le barbotage ordinaire ne se fait jamais sans projection d'abondantes gouttelettes. Il est probable que dans le barbotage, comme dans le phénomène de Lenard, la projection des gouttes intervient pour expliquer la dissymétrie des charges des deux signes. Les gouttes obtenues par écrasement d'eau sont toutes chargées positivement, et on a montré que les brouillards visibles dans le phénomène de Lenard sont le véhicule principal des charges positives ⁽¹⁾. Il y avait lieu d'examiner si les réactions chimiques donnent des effets du même ordre. Nous voulions voir aussi si l'aspect de la surface où se fait le dégagement est modifié par la présence d'une couche d'alcool ou de benzine.

Quand l'hydrogène se dégage par bulles très fines, la surface du liquide n'est pas troublée par le dégagement des bulles. Elle reste parfaitement plane et réfléchissante. C'est seulement avec un éclairage intense (arc électrique) qu'on aperçoit au lieu où se fait le dégagement une multitude de petites scintillations correspondant à l'éclatement des bulles. Lorsque la réaction est très vive et qu'il se forme des bulles un peu plus fortes, on voit au-dessus du liquide une projection de gouttes assez grosses et qui s'élèvent à une grande hauteur (10^{cm} et plus). Quand la réaction demeure modérée, on aperçoit de temps en temps, dans un éclairage intense, des brouillards faiblement irisés formés de gouttelettes extraordinairement ténues. Tout ceci montre que le dégagement des bulles met en jeu des forces très considérables. Il se produit par le barbotage des déchirements et des pulvérisations de surfaces où l'énergie capillaire se transforme partiellement en travail d'ionisation.

(1) Voir POMEROY, *Phys. Review*, t. XXVII, 1908, p. 492.

En versant à la surface du liquide une couche d'un autre liquide (actif ou inactif par barbotage), on se rend compte de la modification apportée aux phénomènes ci-dessus. Généralement les brouillards sont supprimés, les projections persistent le plus souvent. Avec l'alcool amylique en couche très mince on supprime presque complètement brouillards et projections. Mais, si la couche n'est pas suffisamment épaisse, ils reviennent au bout de quelques minutes. Une couche d'acétone ne produit pas de changement net. Une couche de benzine supprime les brouillards.

Nous n'insisterons pas sur ces constatations, très analogues à celles qui ont été faites par d'autres observateurs ⁽¹⁾. Elles montrent seulement que, dans l'ionisation par barbotage ou par action chimique, l'élément simple dont le départ est accompagné d'ionisation n'est pas la bulle, si fine soit-elle. Les poussières liquides visibles ou invisibles qui naissent pendant la destruction des bulles paraissent liées de plus près à l'électrisation. Ceci nous conduit à étudier pour lui-même le phénomène de la pulvérisation des liquides.

CINQUIÈME PARTIE.

IONISATION ET PULVÉRISATION.

1. — Historique de l'électrisation par chutes d'eau (effet Lenard).

Lenard a découvert en 1892 que l'air est électrisé au voisinage des chutes d'eau. La charge de l'air est toujours négative, si l'on fait tomber de l'eau distillée ou de l'eau

(1) Cf. DE BROGLIE, *Le Radium*, juillet 1910.

à peu près pure. Par addition de sel marin, on peut inverser le signe de la charge : le point neutre s'obtient pour une teneur de 0,010 pour 100. Donnent des effets moindres que l'eau et par ordre de grandeur décroissante : le sulfure de carbone, l'huile de schiste, la benzine, l'éther. La térébenthine donne un effet deux fois plus grand que l'eau, d'ailleurs de signe contraire. Les bases donnent un signe positif (potasse, ammoniaque), les acides un signe négatif (acide sulfurique). Le mercure, d'après Lenard, donne un effet énorme, de même signe que l'eau, et 14 fois plus grand.

J.-J. Thomson, dans le Mémoire dont on a parlé plus haut (p. 25), a étudié systématiquement l'électrisation par écrasement de liquides. Il a montré l'existence des points d'inversion et la sensibilité du phénomène aux impuretés. En ce qui concerne l'influence du milieu, J.-J. Thomson trouve que les gouttelettes d'eau se chargent positivement par chute dans l'air, négativement par chute dans l'hydrogène, et ne se chargent pas en tombant dans la vapeur d'eau. Il en conclut à une sorte d'action chimique (*quasi chemical action*) entre la goutte et le gaz qui l'entoure. D'après lui, il se formerait à la surface de la goutte un composé chimique instable dont la destruction créerait l'électrisation. Comme Lenard, J.-J. Thomson constate des effets avec l'essence de térébenthine et avec le mercure.

Grâce à Lenard et à ses élèves, le phénomène d'électrisation par écrasement d'un liquide a été beaucoup plus étudié que les phénomènes de barbotage. H. Usener ⁽¹⁾, K. Wesendonck ⁽²⁾, Mac Lean et Goto ⁽³⁾, ont retrouvé et complété les résultats de Lenard. K. Kähler ⁽⁴⁾, en

(1) H. USENER, *Dissert. Bonn*, 1895.

(2) K. WESENDONCK, *Ann. de Phys.*, t. II, 1895, p. 353.

(3) MAC LEAN et GOTO, *Phil. Mag.*, 1890.

(4) K. KÄHLER, *Ann. de Phys.*, t. XII, 1907, p. 1119.

1903, a montré que l'écrasement d'un liquide contre une surface métallique donne lieu à une véritable ionisation. Toutefois avec l'eau distillée on n'observe d'après Kæhler que des ions négatifs, l'effet est strictement unipolaire; avec des solutions de sel marin on trouve des ions des deux signes. Les mesures de mobilités ont conduit Kæhler à attribuer des mobilités très différentes aux ions des deux signes : les ions négatifs posséderaient des mobilités atteignant $4,17 \text{ cm} : \text{sec}$, c'est-à-dire supérieures à celles des petits ions; pour les ions positifs la mobilité est de $8,33.10^{-4} \text{ cm} : \text{sec}$, c'est-à-dire comparable à celle des gros ions.

En 1906, Aselmann ⁽¹⁾ a repris les expériences de Kæhler et confirmé les résultats de celui-ci : il y a ionisation unipolaire dans le cas de l'eau pure, production d'ions des deux signes dans le cas de l'eau salée. Mais il faut abandonner une hypothèse de Kæhler, touchant la formation spontanée et progressive des centres chargés dans le gaz. De plus, et c'est là le point important du travail d'Aselmann, les mobilités des ions de chaque signe ne sont pas définies ; les ions forment un complexe hétérogène possédant des mobilités très variées. Aselmann trouve que les ions négatifs ont des mobilités comprises entre $4 \text{ cm} : \text{sec}$ et $2,7.10^{-4} \text{ cm} : \text{sec}$. Les ions positifs sont en moyenne plus gros; leur mobilité va de $8,8.10^{-2}$ à $3,4.10^{-4} \text{ cm} : \text{sec}$. D'après Aselmann, la formation des gros ions ne résulte pas d'une condensation de la vapeur d'eau.

Il convient de rattacher au même ordre d'idées les expériences que nous avons faites ⁽²⁾ sur la conductibilité accompagnant la détente des gaz. Cette détente, lorsque le gaz est humide, entraîne des phénomènes parasites

⁽¹⁾ Voir ASELMANN, *Ann. de Phys.*, t. XIX, 1906, p. 960.

⁽²⁾ Cf. L. BLOCH, *Comptes rendus*, 1906,

(barbotage, effet Lenard) qui peuvent produire une ionisation intense. Les ions produits ont mêmes mobilités que ceux du barbotage.

A. Becker ⁽¹⁾ a fait récemment des mesures sur le phénomène de Lenard dans le cas du mercure. Il trouve par chute de mercure sur des lames métalliques de différente nature une ionisation comportant des ions des deux signes. Les ions sont de mobilité diverse, avec prédominance d'ions relativement mobiles. Becker a constaté le rôle joué dans le phénomène par les brouillards de mercure finement pulvérisé. La nature du métal qui sert d'obstacle est aussi un facteur important de l'ionisation. De petites quantités d'impuretés ajoutées au mercure modifient beaucoup les effets.

Citons enfin un Mémoire très ancien, qui, tout en partant d'un point de vue différent, se rattache directement aux phénomènes d'ionisation découverts par Lenard. C'est le célèbre Mémoire de Faraday ⁽²⁾ sur *l'Électricité développée par frottement de l'eau et de la vapeur contre d'autres corps*. Faraday a cherché à se rendre compte de l'origine de l'électricité créée par la machine d'Armstrong. Il a fait beaucoup d'expériences sur les jets d'eau et de vapeur, et signalé un grand nombre de particularités du phénomène (rôle des gouttelettes, rôle des impuretés, etc.). Nous renvoyons le lecteur au texte original pour comparer les explications de Faraday avec l'interprétation qu'on peut proposer aujourd'hui.

Les résultats obtenus dans l'étude de l'ionisation par chutes d'eau ont toujours été rapprochés des effets de barbotage, comme si dans le premier cas le barbotage de l'air dans l'eau était remplacé par un barbotage de l'eau dans l'air. On a admis implicitement que l'ionisation

⁽¹⁾ A. BECKER, *Ann. de Phys.*, t. XXIX, 1909, p. 909, et t. XXXI, 1910, p. 98.

⁽²⁾ Voir *Exp. Res.*, vol. II, 1843, p. 106.

dans les deux cas présente les mêmes caractères. De fait les deux phénomènes ont des traits communs : formation d'ions des deux signes dans le cas des solutions salines ; effets négatifs à peu près unipolaires avec l'eau distillée ; mobilités très hétérogènes ; diminution des mobilités moyennes quand on passe de l'eau pure aux acides dilués. Nous ne pouvons discuter ici les détails de cette analogie, qui nous semble réelle. Notons toutefois qu'il règne un certain désaccord au sujet de la division des liquides en liquides actifs et inactifs : l'éther, le mercure, la térébenthine ont été catalogués dans l'une ou l'autre classe selon les expérimentateurs. Les mesures de mobilités n'ont pas non plus conduit à des résultats toujours concordants. Malgré ces difficultés, nous admettrons que l'écrasement d'eau et le barbotage procèdent d'un mécanisme commun, et que la similitude des effets implique une similitude de causes.

Pour donner à cette hypothèse plus de vraisemblance, nous avons songé à étudier des ruptures de surfaces par d'autres moyens que le barbotage. Déjà l'ionisation par voie chimique nous a conduit à admettre des modalités du barbotage très différentes du barbotage ordinaire. Comme on l'a vu, les réactions chimiques ne vont jamais sans une pulvérisation du liquide. Il nous a paru convenable de rechercher si la pulvérisation proprement dite, telle qu'on l'obtient en injectant de l'air dans l'eau, donne lieu à des phénomènes d'ionisation comparables à ceux du barbotage et à ceux de l'effet Lenard.

2. — Ionisation par pulvérisation.

Historique. — D'après Lenard (¹), la simple pulvérisation de l'eau est inefficace pour produire de l'électri-

(¹) *Loc. cit.*, p. 619.

cité. Il en est de même du simple passage d'un jet d'eau dans l'air. C'est seulement la rencontre de gouttes séparées et d'un obstacle solide qui donne une action électrique.

Wesendonck ⁽¹⁾ a fait des expériences de pulvérisation à l'aide d'un appareil médical et montré que l'électrisation de l'air ne peut s'expliquer par un frottement du nuage pulvérisé contre une nappe liquide.

Pomeroy ⁽²⁾ a montré que la pulvérisation de l'eau charge l'air négativement et A. Eve ⁽³⁾, dans un Mémoire détaillé, a étudié l'effet comparatif d'un grand nombre de liquides autres que l'eau. D'après lui, l'éther, le chloroforme, l'alcool, l'aldéhyde, l'iodure de méthyle, l'acide acétique donnent des effets 2 à 4 fois plus forts que l'eau (d'ailleurs symétriques pour les ions des deux signes). Les sels, les acides, donnent des effets moindres que l'eau. La benzine, le toluène, la térébenthine donnent également des effets moindres que l'eau. Le mercure ne donne rien.

H.-A. Wilson ⁽⁴⁾ a étudié certains nuages produits par pulvérisation de l'eau et des acides, mais sans se placer au point de vue de l'ionisation.

Les expériences qui vont être décrites ont été résumées dans une Note ⁽⁵⁾ à l'Académie des Sciences du 18 avril, 1910.

Depuis cette date, la question a été reprise par M. de Broglie ⁽⁶⁾, qui a fait des expériences sur l'agitation violente de certains liquides dans des récipients. Cette

(1) Voir WESENDONCK, *Ann. de Phys.*, t. II, 1894, p. 357.

(2) Voir POMEROY, *Loc. cit.*

(3) A. EVE, *Phil. Mag.*, t. XIV, 1907, p. 382.

(4) H.-A. WILSON, *Phil. Mag.*

(5) Cf. L. BLOCH, *Ionisation par pulvérisation des liquides* (*Comptes rendus*, 1910).

(6) Voir DE BROGLIE, *Comptes rendus*, t. XLV, 1898, p. 125.

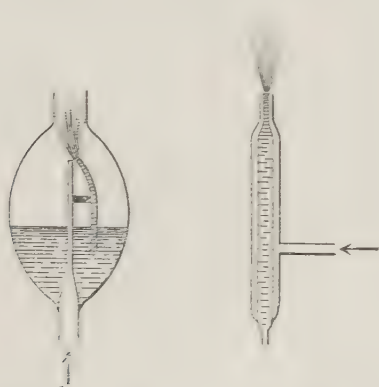
agitation, où l'on peut retrouver à la fois le barbotage, le frottement, la pulvérisation et l'effet Lenard, conduit à classer les liquides de la même manière que la pulvérisation seule ou le barbotage seul. Le mercure sec ne donne aucun effet.

Dispositif expérimental. — L'intérêt que présente le phénomène de la pulvérisation est de permettre une rupture de surface liquide par l'action d'un gaz *sans intervention d'aucune surface parasite* (métal frappé, paroi du récipient, etc.). Dans un pulvérisateur du type Vaast ou Gouy, le jet d'eau est aspiré par un ajutage de verre, et la veine liquide, sitôt qu'elle quitte le verre, se brise en particules très fines par la pression du courant gazeux. Les actions de contact entre le liquide et le verre sont éliminées ou réduites au minimum. On n'a pas à tenir compte non plus des différences de potentiel de contact des métaux, qui jouent un si grand rôle dans l'effet Lenard proprement dit (Aselmann, Becker). L'ionisation est due intégralement aux phénomènes qui se passent au contact eau-air.

A cet égard, le pulvérisateur Gouy nous a paru préférable au pulvérisateur Vaast. Le dernier (*fig. 28*) donne un jet pulvérisé qui va toujours frapper la paroi de l'ampoule : on ne peut être sûr que les effets observés sont dus entièrement à la pulvérisation et non au choc des gouttes pulvérisées contre la surface du verre (effet Lenard). Au contraire, le pulvérisateur Gouy donne un jet rectiligne débouchant librement dans l'atmosphère. On peut éviter que ce jet rencontre aucun obstacle solide et se mettre parfaitement à l'abri de l'effet Lenard.

Des expériences préliminaires faites avec l'appareil Vaast nous avaient montré qu'on obtient des effets très gros avec un débit de liquide pulvérisé très faible. En joignant l'orifice du pulvérisateur Vaast au condensateur

cylindrique à soufflage avec interposition d'un petit purgeur destiné à retenir les grosses gouttes, nous avons obtenu très aisément des déviations soit positives soit négatives de 250 divisions en 5 secondes. Le débit d'air alimentant le pulvérisateur était de 1^l en 11 secondes.



Pulvérisateur Vaast.

Pulvérisateur Gouy.

Fig. 28.

Le pulvérisateur Gouy a été employé soit avec l'électroscope, soit avec l'électromètre. On a utilisé deux pulvérisateurs de diamètre différent, donnant des jets de finesse inégale. Les effets ont été très notables avec les deux appareils; celui qui donnait les poussières les plus petites (ajutage très fin) donnait aussi les effets les plus gros. On l'a employé exclusivement pour les expériences qui suivent. Pour alimenter cet appareil il faut disposer d'une pression assez forte (air comprimé pris au détendeur Fournier). Si l'on veut que le pulvérisateur fonctionne régulièrement, il convient de n'y admettre que des liquides filtrés et des gaz privés de poussières.

L'électroscope à feuille d'or est muni d'un collecteur dont la forme est celle de la figure 29. La lame d'aluminium A, convenablement protégée, est placée en regard

B.

11

d'une grande lame de zinc reliée à la cage. On réalise ainsi un condensateur plan, à armatures verticales. Dans l'intervalle des armatures et un peu au-dessus d'elles on place l'orifice du pulvérisateur Gouy. Cet orifice est engagé dans

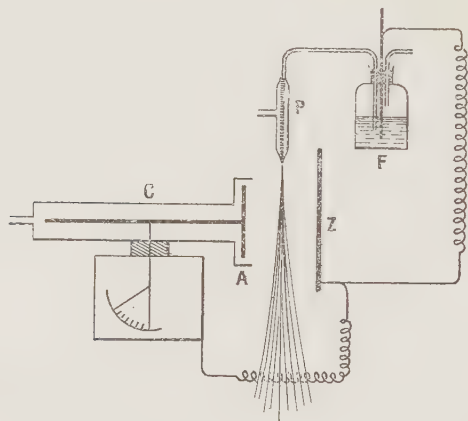


Fig. 29.

un petit entonnoir de laiton relié à la cage. L'eau distillée du flacon F qui alimente le pulvérisateur est également reliée à la cage par l'intermédiaire d'un fil de platine. Les ions qui se forment à la rupture du jet prennent ainsi naissance dans un champ sensiblement nul (aux différences de potentiel de contact près). Les charges qu'ils possèdent proviennent bien de la pulvérisation et non d'une influence électrostatique. En réglant le jet pulvérisé de façon qu'il passe entre les armatures, on constate une décharge nette de l'électroscope. L'effet s'observe, que la feuille soit chargée positivement ou négativement.

Remarquons qu'à la fin de l'expérience, la lame A est toujours humide par suite d'un transport de gouttelettes. Mais, en orientant convenablement le jet, on réduit ce transport à très peu de chose. Les effets d'ionisation subsistent néanmoins.

Pour faire des mesures comparatives, on a eu recours à l'électromètre. Le but qu'on s'est proposé a été non pas de recueillir tous les ions, mais d'éliminer tout effet parasite. Le pulvérisateur Gouy, placé verticalement (*fig. 30*), envoie un jet très fin dans l'axe d'un grand

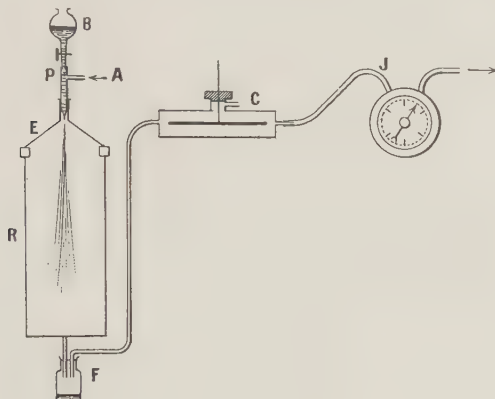


Fig. 30.

A, air comprimé; B, entonnoir à brome; P, pulvérisateur; E, entonnoir; R, récipient; F, flacon purgeur; C, condenseur à soufflage; J, compteur Junkers.

cylindre de laiton (hauteur 87^{cm} , diamètre 23^{cm}). Le jet ne rencontre pas la surface latérale du cylindre, et le choc des gouttelettes sur le fond se fait avec une faible vitesse. On réduit ainsi à son minimum la perturbation pouvant provenir de l'effet Lenard. Un flacon purgeur placé au-dessous du cylindre recueille les grosses gouttes entraînées par le jet. Les gaz chargés de poussières très fines traversent un tube de plomb assez long pour parvenir au condenseur de mesure et de là au compteur Junkers.

Résultats. — On peut obtenir des jets pulvérisés d'aspect tout à fait comparable avec des liquides extrêmement différents (liquides très mobiles comme l'eau ou la

benzine; liquides visqueux, comme l'huile de vaseline). Il suffit d'agir par un réglage de débit sur l'alimentation d'air et par une pince de serrage sur l'appel du liquide.

Pour s'assurer que la différence de potentiel entre l'eau et le récipient ne joue pas de rôle dans le phénomène, on exagère ou diminue cette différence par l'intercalation d'une pile. Nous avons vérifié que, si l'on met entre E et R une différence de potentiel de ± 2 volts (certainement supérieure aux différences de potentiel de contact), les phénomènes ne changent pas d'une manière appréciable.

Enfin, pour être sûr que l'effet Lenard sur le fond du récipient n'introduit pas de perturbation notable, nous avons aussi exagéré cet effet en plaçant directement sur le parcours du jet, très près de sa naissance, un obstacle solide.

Cet obstacle est un disque de laiton porté par une tige horizontale sur laquelle on agit du dehors. Le disque est nu sur une de ses faces, sur l'autre il porte un disque de velours. Les courants recueillis à l'électromètre gardent toujours le même ordre de grandeur, soit qu'on intercale sur le chemin du jet le disque de laiton par sa face nue ou par sa face couverte de velours; ils ne changent pas non plus beaucoup quand on présente le disque par la tranche ou quand on l'enlève tout à fait. En tous cas l'interposition du disque, sous l'une ou l'autre face, donne toujours des effets nettement *moindres* que son interposition par la tranche. La rencontre de l'obstacle tend donc plutôt à détruire les ions déjà formés qu'à en créer d'autres. Par conséquent, les effets observés ne sont pas dus à l'écrasement des gouttes, mais bien à la pulvérisation même.

L'eau distillée est envoyée dans le pulvérisateur par aspiration dans le flacon F. Les autres liquides ont été injectés directement à l'aide d'un entonnoir à brome.

La consommation de liquide a toujours été d'une goutte

en 1 ou 2 secondes; le débit d'air dans le pulvérisateur a varié de 1^l en 26 secondes jusqu'à 1^l en 17 secondes. Le condensateur à soufflage est chargé au potentiel d'une boîte.

Voici le Tableau des résultats :

Liquide.	Ions.	
	negatifs (-250°).	positifs (+250°).
Eau distillée.....	24 ^{''} 23	51 ^{''} 48
H Cl pur dilué au $\frac{1}{10}$	40 38	96 96
KOH concentré.....	108 112	62 61
SO ⁴ Cu normal.....	70 68	88 85
Alcool absolu.....	30 27	19 20
Acétone du commerce..	42 45	50 50
Alcool amylique.....	12 10	12 10
	(-10 ³).	(+10 ³).
Benzine.....	85 60	Néant pratiquement —
Essence minérale.....	65 70	40 44
» de térébenthine.	40 50	68 60
Huile de vaseline pure.	70 80	74 80
Huile d'olive.....	200 »	95 105

Les liquides contenus dans la première partie du Tableau sont tous des liquides actifs par barbotage. Les liquides de la seconde partie sont inactifs.

Pour ces liquides, les effets d'ionisation par pulvérisation sont pratiquement nuls. Les déviations très faibles inscrites ci-dessus ne dépassent pas l'ordre des erreurs expérimentales.

Il semble qu'on puisse conclure de là, avec une certaine vraisemblance, à l'identité des mécanismes qui produisent les ions dans le barbotage et dans la pulvérisation. Bien que nous ne saissions pas le détail de ce mécanisme, il est probable qu'il emprunte son énergie à l'énergie capillaire des couches de passage. Les nuages pulvérisés qui accompagnent le barbotage et la réaction chimique sont l'indice d'une rupture d'équilibre capillaire.

Nous allons montrer qu'une étude *purement électrostatique* conduit, elle aussi, à admettre une véritable désagrégation des couches de passage.

SIXIÈME PARTIE.

CENTRES NEUTRES ET CENTRES CHARGÉS.

1. — Retour aux réactions chimiques. Mesure des mobilités.

Nous avons montré, dans la première Partie de ce travail, que les ions du barbotage sont de nature hétérogène et que leur mobilité oscille autour d'une valeur moyenne. Aselmann a fait voir qu'il en est de même pour les ions obtenus par effet Lenard (écrasement de gouttes). D'autre part, l'étude des réactions chimiques nous a amené à rattacher l'ionisation observée dans ce cas à l'ionisation par barbotage. Il n'était pas sans intérêt de contrôler l'analogie des deux phénomènes par des mesures de mobilités.

J. Townsend ⁽¹⁾ et E. Bloch ⁽²⁾ ont signalé dans les gaz de l'électrolyse et dans les gaz fraîchement préparés la présence de *gros ions* dont la mobilité est inférieure au $\frac{1}{100}$ de millimètre. Le dispositif employé par ces auteurs se prêtait mal à la recherche des ions de mobilité plus grande.

D'après ce que nous savons, la mobilité des ions du barbotage dépend essentiellement de la pureté des liquides. Avec l'eau distillée, on trouve des ions relativement mobiles ($K = 2^{\text{mm}}$ environ); avec des solutions acides de plus en plus concentrées les mobilités moyennes baissent rapidement et tendent vers les valeurs trouvées par Townsend et Bloch. L'acide chlorhydrique paraît agir un peu moins fortement que l'acide sulfurique ⁽³⁾.

Si nous cherchons à déceler des ions de mobilité assez grande parmi ceux qui sont présents dans l'hydrogène naissant, il conviendra évidemment d'opérer sur des liqueurs diluées. De plus, à cause du changement progressif du titre de la liqueur résultant de la réaction même, nous ne pouvons nous attendre à des nombres constants. D'une série à l'autre, les mobilités paraîtront diminuer lentement. Pour que les mesures soient possibles, il faut que l'attaque soit très modérée. Dans ce qui suit on n'a tenu compte, dans l'application de la méthode de Zélény, que des séries de nombres concordantes entre elles dans l'espace d'une dizaine de minutes.

Le tube à mobilités déjà employé pour le barbotage ($C = 10,60$) est adapté directement au flacon à hydrogène. Les ions sont entraînés par un courant d'air rapide (1^1 en 10 secondes). On emploie l'acide dilué au $\frac{1}{10}$; la réaction est très modérée.

⁽¹⁾ Voir J. TOWNSEND, *Phil. Mag.*, t. XLV, 1898, p. 125.

⁽²⁾ Cf. E. BLOCH, *Recherches sur la conductibilité de l'air, etc.*, p. 112.

⁽³⁾ Voir plus haut, p. 45.

On trouve

$$K_- = 0^{\text{cm}}, 014, \quad K_+ = 0^{\text{cm}}, 008.$$

La mesure pour les ions positifs a été faite 20 minutes après l'autre. Une expérience différente a fourni $K_+ = 0^{\text{cm}}, 08$.

Une autre série d'expériences a été faite avec un débit d'air deux fois plus rapide et de l'acide chlorhydrique dilué au $\frac{1}{20}$. Le dégagement gazeux est très faible.

On trouve pour les ions négatifs une valeur de K diminuant avec le temps. Peu après le début de la réaction, la mobilité moyenne est de $K_- = 0^{\text{cm}}, 1$ environ.

Une série d'expériences tout à fait différente a été faite avec un liquide contenant 20 gouttes d'acide chlorhydrique pur pour 100^{cm^3} d'eau. La réaction s'est prolongée pendant 48 heures. A ce moment, on mesure les mobilités en construisant les courbes de saturation avec le tube à gros ions déjà décrit (p. 38). La capacité de ce tube est 155, le débit gazeux 1^1 en 15 secondes.

On trouve

$$K_- = 0^{\text{cm}}, 006.$$

Enfin, on a eu l'occasion de tracer encore des courbes de saturation avec le condensateur à soufflage ($2b = 30^{\text{mm}}$, $2a = 6^{\text{mm}}$, $l = 15^{\text{cm}}$, $C = 12^{\text{mm}}, 5$) et un liquide contenant 30 gouttes de HCl pour 150^{cm^3} d'eau.

On trouve

$$K_- = 0^{\text{cm}}, 007.$$

Tous ces nombres sont nettement supérieurs à ceux qu'on obtient avec les gros ions proprement dits. Quelques-uns d'entre eux se rapprochent tout à fait de ceux que donnent les ions assez mobiles du barbotage dans l'eau distillée. Enfin, ils sont variables d'une expérience à l'autre, montrant bien que les réactions chimiques produisent des centres hétérogènes, de grosseur différente

selon le milieu où ils prennent naissance. On voit que les mesures de mobilités confirment l'analogie signalée maintes fois entre le barbotage et les actions chimiques.

2. — Expériences statiques. — Absence de saturation.

Afin de décider si dans l'action chimique il ne se produirait pas en proportion notable des ions extrêmement mobiles, difficiles à discerner par une méthode de courant gazeux, nous avons entrepris des expériences *statiques* dont voici le résumé :

Premier dispositif. — Une auge de laiton rectangulaire (*fig. 31 a*) est fermée à ses extrémités par deux glaces

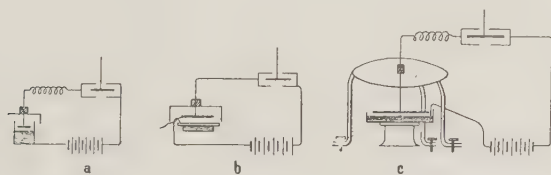


Fig. 31.

de verre. On la remplit à moitié d'eau acidulée et on y place un fragment de zinc. En examinant le dégagement gazeux, on s'assure qu'il se fait par bulles fines et que la surface du liquide est bien plane. Cette surface constitue l'une des armatures d'un condensateur plan, dont l'autre armature est un plateau de cuivre rectangulaire, convenablement protégé et relié à l'électromètre. En établissant un champ entre le liquide et le plateau, on peut recueillir les ions au moment même où ils se forment, sans qu'il soit nécessaire de les entraîner par un courant gazeux. Le dégagement d'hydrogène est extrêmement faible et ne crée pas par lui-même de courant gazeux appréciable.

Tout l'appareil est très petit. La cuve à réaction a 5^{cm} de long et 2^{cm} de large. Le plateau de cuivre est maintenu

à 5^{mm} de la surface liquide et à 1^{mm} environ des bords de la cuve.

Si, dans ces conditions, on trace une courbe de saturation, pour les ions positifs ou négatifs, on observe les particularités suivantes :

Les courants recueillis sont énormes, hors de toute proportion avec ce qu'on attendrait de l'intensité de la réaction. Avec un dégagement par bulles infimes, produisant à la surface du liquide des scintillations très petites, on observe aisément à l'électromètre des déviations de toute l'échelle en 5 secondes, parfois en 2 secondes seulement. Ainsi qu'on le verra plus loin, l'entraînement des ions par courant gazeux dans les mêmes conditions donnerait des effets incomparablement plus faibles.

De plus, la courbe de saturation a une forme extrêmement différente de celle qu'on observe en courant gazeux. Laissant de côté le début de la courbe, qui offre une légère convexité vers l'axe des abscisses, la figure 32 montre que jusqu'à 200 volts, *la courbe est pratiquement rectiligne*. Elle ne présente aucun indice de saturation. Il nous a été difficile avec l'appareil ci-dessus de dépasser le champ de 200 volts, à cause des aigrettes pouvant se produire entre la cuve et le plateau isolé (très rapprochés et à arêtes très vives). Un dispositif un peu différent permet d'atteindre de plus hauts voltages.

Deuxième dispositif (fig. 31 b). — L'acide est placé dans une cuve plate en verre (8^{cm} de diamètre et 3^{cm} de hauteur) qu'il remplit à peu près entièrement. Un fil de cuivre plongeant dans le liquide sert à charger le condensateur. Le plateau de laiton relié à l'électromètre a 11^{cm} de diamètre; il est muni d'un cylindre de garde descendant au niveau de la cuve.

On place au centre de celle-ci un petit disque de zinc (diamètre 24^{mm}, épaisseur 0^{mm},5). Il convient de paraf-

finer ce disque sur sa face inférieure pour éviter que l'attaque se fasse aussi par cette face, car il se produit alors des accumulations de bulles donnant lieu tout à coup à une bulle très grosse, se dégageant avec projection de liquide.

Le voltage maximum mis sur le condensateur est de 5 boîtes. Étant donnée la distance des armatures, il correspond à un champ effectif de 300 volts.

Voici les nombres qui ont servi à tracer la courbe de la figure 32 b :

Courbes de saturation statique.

Divisions du mégohm.	$\frac{1}{10}$.	2.	3.	4.	$\frac{5}{10}$.	6.	7.	8.	9.	$\frac{10}{10}$.
Ions négatifs.....	135	33	16	13	10	8	7	6	5,25	4,75
Ions positifs.....	—	130	30	17	12,25	9	8	6,25	5,75	4,75

La courbe est celle des ions négatifs. On s'est dispensé de tracer la courbe des ions positifs, qui, sauf dans sa partie initiale, s'identifie avec la précédente. Les mesures ont été refaites toujours avec le même résultat, dans des conditions diverses. Les courants recueillis aux potentiels les plus élevés ont varié dans le rapport de 1 à 10. L'allure rectiligne des courbes de saturation se poursuit jusqu'à 300 volts. Un autre fait important ressort de ces mesures : quel que soit l'état de la réaction, *le courant négatif et le courant positif sont égaux*. Cette égalité n'apparaît pas aux bas voltages, mais à partir d'un champ suffisamment intense elle est réalisée rigoureusement, à l'ordre de précision des expériences.

Troisième dispositif. — Afin d'avoir des champs électriques plus intenses et en même temps plus uniformes, on a répété les expériences qui précèdent avec le dispositif de la figure 31 c.

Le plateau métallique qui recueille les ions est un disque soigneusement plané de 20^{cm} de diamètre environ. Il est

porté par un trépied à vis calantes permettant un bon réglage d'horizontalité. La cuve a 26^{cm} de diamètre, et l'on s'arrange de façon que le plateau en regard vienne à une distance du liquide égale à 2^{mm} ou 3^{mm} seulement.

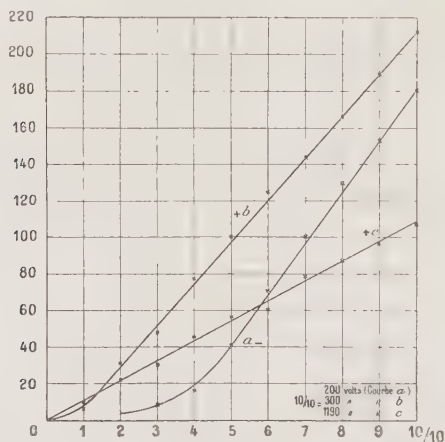


Fig. 32. — Courbes de saturation statique.

a, premier dispositif, ions négatifs; *b*, deuxième dispositif, ions positifs; *c*, troisième dispositif, ions positifs.

Le disque de zinc qui sert à l'attaque n'a pas plus de 25^{mm} de diamètre. Il est placé au centre de la cuve dans l'acide très dilué. Les bulles très fines qui se dégagent viennent éclater dans un champ électrique très intense et bien uniforme. Les courbes obtenues avec ce montage correspondent à un champ maximum supérieur à 1000 volts. On ne peut aller beaucoup plus loin sans être gêné par les effets d'aigrettes.

Voici à titre d'exemple une série de nombres obtenus pour les ions positifs :

Voltage : 475 volts. — Distance des armatures : 4^{mm}.

Divisions du mégohm.	$\frac{1}{10}$.	2.	3.	4.	$\frac{5}{10}$.	6.	7.	8.	9.	$\frac{10}{10}$.
Ions positifs...	98	47	32	22	18	14	13	11,5	10,5	9,6

La courbe correspondante est portée sur la figure (*fig. 32 c*).

Lorsque les courants sont trop intenses pour permettre des lectures précises, on shunte l'électromètre avec la capacité réglable décrite précédemment. On s'assure ainsi qu'aux champs les plus intenses réalisés dans ces mesures, *la courbe de saturation demeure rectiligne*. En même temps, on vérifie de nouveau l'égalité très approchée du courant positif et du courant négatif.

Interprétation. — Des courbes analogues à celles qui viennent d'être construites ont été trouvées par Miss Gates dans l'ionisation par le sulfate de quinine ⁽¹⁾. On a signalé des particularités analogues dans l'ionisation par le phosphore quand on opère sans courant gazeux en présence du phosphore lui-même. Avec les substances radioactives très intenses, la saturation est pratiquement impossible à obtenir. Dans l'action de la lumière ultraviolette sur le zinc, les courbes de saturation sont toujours ascendantes et ne présentent pas de palier horizontal ⁽²⁾.

Lorsque les courbes de saturation ont une forme de ce genre, diverses explications sont possibles. Ou bien les petits ions se forment en quantité très abondante dans une couche superficielle où la diffusion est intense (effet photoélectrique, substances radioactives, etc.), ou bien il se forme surtout de gros ions, de mobilité extrêmement faible, pour lesquels il est impossible d'atteindre le coude de la courbe de saturation sans arriver aux voltages explosifs (sulfate de quinine, phosphore).

Aucune de ces deux hypothèses ne convient au cas qui

⁽¹⁾ Voir Miss GATES, *Phys. Review*, t. XVIII, p. 146 : « Aucune indication de saturation n'a été obtenue pour des potentiels atteignant 900 volts (distance des armatures : 2^{mm}) ».

⁽²⁾ Cf. E. BLOCH, *Le Radium*, 1910.

nous occupe. S'il se produisait de petits ions en abondance, un courant gazeux très rapide les entraînerait sans perte importante dans le condensateur de mesure. Nous avons vu et nous vérifierons encore que les ions produits dans les réactions chimiques n'ont pas la grande mobilité des ions des rayons Röntgen. D'autre part, comme nous l'avons déjà indiqué, l'intensité des effets statiques est beaucoup plus grande que celle des effets observés en courant gazeux : on ne concevrait pas que des ions peu mobiles disparaissent presque tous avant d'atteindre les appareils de mesure. On est donc amené à penser que les courants recueillis par la méthode statique *ne sont pas des courants d'ionisation*. Les véhicules de l'électricité n'y sont autre chose que les poussières liquides formées par barbotage.

3. — Ionisation et convection.

Pour décider du bien fondé de cette hypothèse, nous avons entrepris de faire *simultanément* (c'est-à-dire avec le même liquide et à la même phase de la réaction) des observations par la méthode statique et par la méthode de courant gazeux.

Une conserve de verre (*fig.* 33) de 10^{cm} de diamètre et de 10^{cm} de hauteur sert de flacon à réaction. On y met un morceau de zinc, puis 100^{cm}³ d'eau distillée et 30 gouttes d'acide chlorhydrique pur. Le liquide est réuni par un fil de platine à l'un des pôles de la batterie d'accumulateurs. Au-dessus du liquide est un disque de laiton pouvant se relier à l'électromètre. Ce disque recueille en l'absence de courant gazeux les centres électrisés produits pendant la réaction.

Deux ajutages de verre permettent d'établir un courant d'air à travers le flacon. Les gaz sont envoyés dans un

condensateur où l'on recueille les ions de l'un ou l'autre signe. Il est possible de comparer alors les courants recueillis sous le même champ dans les deux appareils.

Le résultat a été le suivant. Comme nous avons déjà eu l'occasion de le constater, la méthode de courant gazeux donne des effets dissymétriques. Le courant négatif est beaucoup plus intense que le courant positif, et cette différence est d'autant plus accusée qu'on opère sur un acide plus étendu. Le plus souvent le courant positif est le $\frac{1}{10}$ environ du courant négatif; parfois, il n'atteint pas le $\frac{1}{40}$ de ce courant. Les effets d'ionisation paraissent alors *unipolaires*, comme ceux du phénomène de Lenard dans l'eau pure (Kæhler). L'ordre de grandeur des effets négatifs est le suivant: Sous un champ de 450 volts, avec un dégagement d'hydrogène faible, 250 divisions sont parcourues en 50 secondes.

Dans les mêmes conditions, sous le même voltage, le flacon fonctionnant comme condensateur statique donne des déviations de 250 divisions en un temps qui n'excède pas 2 secondes. On voit que les effets statiques sont d'un tout autre ordre de grandeur que les effets observés en courant gazeux. De plus, ils sont sensiblement symétriques; un champ positif recueille à peu près le même courant qu'un champ négatif égal.

Il paraît naturel de conclure de là que les charges recueillies dans le condensateur statique ont une autre origine que les ions recueillis par l'emploi d'un courant gazeux. Nous savons que le dégagement d'hydrogène ne va jamais sans une pulvérisation de gouttelettes. Ces gouttelettes, si elles prennent naissance dans un condensateur chargé, emportent en quittant l'armature liquide une charge électrostatique. Elles sont attirées par l'armature métallique et apportent leur charge à l'électromètre. De fait, après un long fonctionnement, il n'est pas rare de voir le plateau de laiton recouvert d'une légèrè

buée. Notons toutefois que cette buée se forme très lentement, et qu'avec un dégagement faible on peut faire des mesures pendant plusieurs heures sans l'apercevoir. Ceci indique que si nos vues sont exactes les gouttelettes qui transportent les charges électriques doivent être de dimensions extrêmement ténues.

En somme, la réaction chimique donnerait lieu à deux phénomènes distincts : 1° une ionisation proprement dite ; 2° une projection de particules neutres susceptibles de se charger par voie électrostatique. De ces deux phénomènes le deuxième est de beaucoup le plus gros. On l'observe à peu près seul lorsqu'on essaie de construire des courbes de saturation statiques ⁽¹⁾. Par la méthode de courant gazeux, on recueille, au contraire, les ions proprement dits, *à condition qu'on ait évité soigneusement, au lieu même de la réaction chimique, toute différence de potentiel parasite.*

Ce dernier point donne lieu à une remarque. Puisque les effets d'ionisation ne sont qu'une petite fraction des effets de convection, on pourrait supposer qu'ils sont dus eux-mêmes à des différences de potentiel faibles, à peu près impossibles à éliminer complètement (différence de potentiel de contact entre le liquide et le laiton).

Cette supposition ne peut se soutenir. Les réactions chimiques, comme le barbotage, *donnent lieu simultanément à des ions des deux signes.* C'est ce qu'il est facile d'observer dans l'action de l'acide chlorhydrique sur le zinc, malgré la grande dissymétrie des effets. Ceci suffit à démontrer que les véhicules de l'électricité (ions) ne sont pas chargés uniquement par influence. Nous allons indiquer quelques expériences d'où cette conclusion

(1) Les ions proprement dits interviendraient peut-être pour expliquer la convexité des courbes à l'origine ainsi que la différence entre les courbes positive et négative.

ressort incidemment. Leur objet principal est de montrer que les centres intéressés dans les effets de convection ne sont pas eux-mêmes des ions.

4. — Centres neutres créés par la réaction chimique.

Le flacon de verre qui a servi aux expériences précédentes est muni d'une électrode supplémentaire en toile métallique très fine (*fig.* 33). Cette toile, dont les mailles

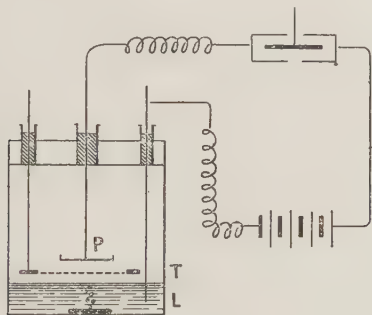


Fig. 33.

ont un ou deux dixièmes de millimètre seulement, est fixée sur une couronne de laiton de façon à former un disque rigide. Elle est supportée par un bouchon d'ébonite à anneau de garde.

La toile métallique est interposée entre la surface du liquide et l'électrode de laiton massif qui recueille les charges. On peut faire varier sa distance à l'une ou l'autre surface.

Ce dispositif permet de faire deux mesures comparatives : 1° On porte le liquide à un certain potentiel au moyen d'un fil de laiton relié à la batterie d'accumulateurs ; on mesure alors les courants intenses que peut recueillir la toile métallique (dans cette expérience l'électrode P ne joue aucun rôle). 2° On relie la toile

métallique au liquide et l'électrode P à l'électromètre ; dans ces conditions on peut recueillir les ions formés à la surface du liquide (dans un champ nul) et qui ont traversé la toile métallique par diffusion.

Voici les résultats expérimentaux :

Distance de la toile au liquide.....	7 ^{mm}
» au plateau.....	7

Voltage : 450 volts.

Déviatiou (250 divisions).	Ions positifs.	Ions négatifs.
Toile métallique à l'électromètre...	17 ^s	20 ^s
» reliée au liquide...	Néant en 1 ^m	Néant en 1 ^m

Dans cette expérience, l'électromètre était shunté au maximum ($\frac{1}{20}$ environ). Voici le résultat d'une autre expérience faite sans shunt, sur un liquide plus concentré (45 gouttes d'acide chlorhydrique pur dans 150^{cm}³ eau distillée) et avec la toile métallique très rapprochée du liquide.

Distance de la toile au liquide : 1^{mm},5.

Déviatiou : 250 divisions.	Ions positifs.	Ions négatifs.
Toile métallique à l'électromètre.	2 ^s	2 ^s ,5
» reliée au liquide.	Effet très faible et irrégulier	Néant

On voit par le contraste des lectures que les centres intervenant dans la convection doivent la totalité de leur charge au champ électrostatique dans lequel ils prennent naissance. Sitôt qu'on les laisse se produire dans un champ nul, ils sont incapables de fournir aucun courant. La diffusion en fait cependant passer un grand nombre à travers la toile métallique, et, s'ils parvenaient dans cette région avec une charge libre, ils seraient rapidement captés par le champ. Ajoutons que l'effet de la diffusion est favorisé par le courant d'hydrogène, très faible il est vrai, qui se dégage, ainsi que par la pulvérisation. Malgré

cela, les effets les plus énormes sont réduits à néant par la toile métallique.

Disons enfin que les phénomènes sont tout aussi nets avec une toile métallique à mailles beaucoup plus larges (mailles carrées de 1^{mm}, 5 de côté) placée très près de la surface liquide (2^{mm} environ). Il suffit que cette toile fasse écran électrostatique pour supprimer entièrement les courants intenses recueillis en son absence.

Nous avons encore une autre raison de penser que les véhicules de l'électricité dans les effets statiques ne sont pas des ions. On ne peut songer à de gros ions, qui seraient entraînés facilement par des courants gazeux modérés. Pour éliminer toute difficulté provenant des petits ions, nous avons fait quelques expériences avec des courants d'air extrêmement intenses (allant jusqu'à 300 cm³ : sec). Si les effets étaient dus à de petits ions, ils devraient augmenter très vite avec le débit, comme cela se passe, par exemple, avec les ions du radium. Pour être certain d'avoir la saturation, même aux plus forts débits, nous avons placé, tout de suite après l'appareil de production, le grand tube à saturation de 1^m, 40 de long qui nous avait servi dans les expériences de barbotage ($C = 155$).

Quand les centres prennent naissance sous un voltage de 5 boîtes (475 volts), les courants obtenus (courants de *convection*) n'augmentent pas constamment quand le débit augmente. Le courant passe par une valeur maximum pour un certain débit. D'ailleurs, il garde le même ordre de grandeur pour des débits variant du simple au décuple :

Variations du débit. — Champ de 5 boîtes. — Shunt au maximum.

1 litre en.....	30 ^s .	18 ^s .	17 ^s .	12 ^s .	8 ^s .	6 ^s , 5.	4 ^s .	3 ^s , 8.	3 ^s , 2.
Courant négatif (250 ^d)	104 ^s	»	43 ^s	37 ^s	»	16 ^s , 5	26 ^s	»	32 ^s
» positif (250 ^d)	»	31 ^s	»	»	17 ^s	»	»	22 ^s	»

Si l'on détermine les variations correspondantes du courant d'ionisation, on trouve les nombres suivants :

Variations du débit. — Champ zéro. — Sans shunt.

1 litre en.....	14.	10.	8.	5, 5.	3, 8.
Ions négatifs (250 ^d)....	7 ^s , 8	»	8 ^s	9 ^s	12 ^s
Ions positifs (250 ^d)....	Très faible	Néant	»	»	Néant

Les courants d'ionisation diminuent lentement avec le débit. Ils restent d'un ordre de grandeur tout à fait différent de celui des courants de convection (pouvoir multiplicateur du shunt $= \frac{4}{10}$ environ). En particulier, le caractère *unipolaire* se conserve même aux plus forts débits, tandis que les deux courants de convection sont à peu près égaux. Tout ceci est parfaitement conforme à l'hypothèse énoncée ci-dessus : les centres qui prennent part à la convection ne sont pas des ions, ils acquièrent une charge par influence électrostatique.

Pour contrôler de plus près cette hypothèse, nous avons institué l'expérience suivante. Un cylindre métallique (fig. 34) de 10^{cm} de diamètre et de 7^{cm} de hauteur environ

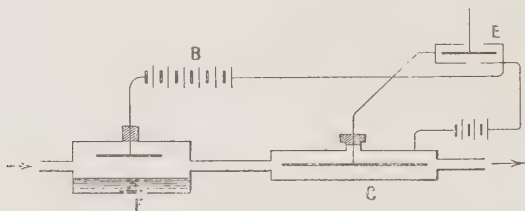


Fig. 34.

porte deux tubulures latérales pour l'entrée et la sortie de l'air. Il porte également deux regards fermés par des fenêtres de verre, pour permettre d'examiner du dehors le niveau du liquide et l'aspect de la réaction. Un disque métallique de 7^{cm},4 de diamètre, convenablement isolé, permet de créer au-dessus du liquide un champ électro-

statique intense. Le courant d'air, en traversant l'espace qui sépare le disque du liquide, balaye les centres chargés et les transporte dans un condensateur de mesure. Ce condensateur est situé très près du flacon métallique auquel il est relié par des raccords courts et larges.

Il est possible d'étudier avec ce dispositif la manière dont varie le courant transporté par le gaz, quand, laissant invariables l'état de la réaction et le débit gazeux, on modifie seulement le voltage appliqué en F.

Voyons ce que notre hypothèse nous permet de prévoir. Nous savons que l'action du zinc sur l'acide chlorhydrique étendu donne surtout des ions négatifs, peu ou pas d'ions positifs. En mettant en F le champ zéro, nous devons recueillir des courants négatifs notables, des courants positifs faibles ou nuls.

Si maintenant nous établissons sur F un champ négatif intense (plateau négatif par rapport au liquide), les ions négatifs sont retenus par le liquide au moment même où ils se forment, et l'électromètre donnera zéro. Il en sera de même pour les ions positifs si l'on établit un champ positif.

Par contre, l'établissement d'un champ positif ou négatif fera apparaître les effets de convection, plus gros que les effets d'ionisation. Les gouttelettes primitivement neutres prendront une partie de la charge du liquide et seront attirées par le plateau en regard : le courant gazeux passant transversalement entraînera une partie de ces gouttelettes, et il apparaîtra à l'électromètre des courants négatifs ou positifs intenses.

Le Tableau suivant montre que ces prévisions sont bien conformes à l'expérience.

Le champ mis sur le plateau F est de 380 volts environ.

Variation du champ (± 380 volts).

Champ sur F.	Ions négatifs.	Ions positifs.
+ 4 boîtes	2 ^s	Néant
»	2 ^s , 2	»
0 »	7 ^s	»
»	7 ^s , 5	»
— 4 boîtes	Néant	3 ^s , 2
»	»	3 ^s , 1
0 »	7 ^s	Néant
»	7 ^s	»

Au lieu de mettre sur F un champ très intense, on peut mettre au contraire un champ modéré (1 boîte = 90 volts). Ce champ produit déjà des effets notables :

Variation du champ (± 90 volts).

Champ sur F.	Ions négatifs.	Ions positifs.
+ 1 boîte	4 ^s , 5	Néant
»	4 ^s , 5	»
0 »	8 ^s	»
»	8 ^s	»
— 1 boîte	100 ^s	32 ^s
»	95 ^s	32 ^s
0 »	8 ^s	Néant
»	8 ^s	»

Ces mesures confirment de tous points notre hypothèse sur les effets de convection. Elles montrent incidemment que ces effets n'excluent pas les effets d'ionisation, puisque, comme le font voir les nombres du dernier Tableau, avec un champ invariable de 1 boîte sur F on observe à l'électromètre des effets notables *des deux signes*.

5. — Mobilité des centres neutres. Variation des mobilités.

Les poussières liquides produites par la réaction chimique, lorsqu'elles prennent naissance dans un conden-

sateur chargé, se trouvent elles-mêmes électrisées et capables d'obéir au champ électrique. Il devient difficile alors de les distinguer des ions. Elles possèdent, elles aussi, pour chaque valeur de la masse et de la charge, une *mobilité* définie dans le champ électrique. Elles obéissent, elles aussi, aux lois de la recombinaison et de la diffusion.

Il est pourtant possible de déceler leur nature par des expériences électrométriques. Supposons qu'on fasse varier le champ électrique appliqué sur le plateau F où les gouttelettes prennent naissance. Si ces gouttelettes étaient des ions, à mesure qu'on augmente le voltage sur F, on soustrairait au courant gazeux d'abord les ions de grande mobilité, puis les ions de mobilité plus faible. Il en résulte que le condensateur de mesure recueillerait des ions de moins en moins nombreux et en même temps de moins en moins mobiles. On verrait donc baisser à la fois la valeur du courant de saturation en C et la valeur des mobilités moyennes.

Au contraire, si les gouttelettes empruntent leur charge à la charge appliquée en F, cette charge augmente progressivement et avec elle la mobilité. Les effets observés au condensateur C dépendront essentiellement de la vitesse du courant gazeux. Mais si, avec le même courant gazeux, nous constatons un accroissement du courant de saturation, l'expérience prouvera pertinemment qu'il ne peut s'agir d'ions proprement dits.

Le Tableau suivant donne les résultats de trois séries de mesures. On a construit les trois courbes de saturation correspondant aux potentiels — 90 volts, — 180 volts, — 360 volts appliqués sur F. Le tube à saturation a une capacité $C = 10,60$. Le débit total est de 1^l en 17^s,6.

Centres positifs. — Courbes de saturation.

	Voltage		Divisions du mégohm.					
	sur F.	sur le mégohm.	1.	2.	3.	4.	5.	10.
	volts	volts						
I.....	90	+ 42	63	40	28	23	20	12,2
II.....	180	+ 21	34	20,5	17	14	12,5	8,5
III.....	360	+ 10,5	19	13,5	12	9,5	9	6,8

Les courbes ont été reproduites sur la figure 35. D'autres séries ont conduit à des courbes analogues.

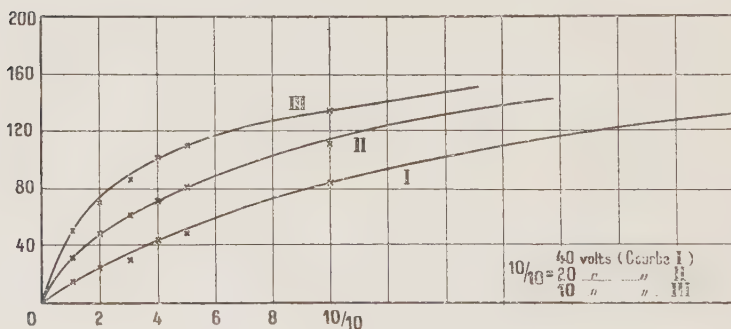


Fig. 35. — Variation des mobilités.

On conclut de l'examen des courbes que la saturation devient de plus en plus facile à mesure qu'on élève le voltage en F. Les courbes ont une forme moins aplatie et un coude plus net. Ceci indique que la mobilité *augmente* lorsqu'on passe des courbes obtenues sous champ faible aux courbes obtenues sous champ fort. En doublant chaque fois le champ, le courant de saturation ne double pas exactement, mais il augmente à *peu près* dans la même proportion que le voltage. Les valeurs des mobilités augmentent régulièrement; il est difficile d'avoir des expériences assez précises pour décider si les mobilités aug-

mentent proportionnellement au voltage (¹). Disons toutefois que, d'une manière grossière, il semble en être ainsi. La mobilité moyenne correspondant à la courbe III est voisine de $0^{\text{cm}}, 1$, c'est-à-dire tout à fait comparable aux mobilités que donne le barbotage dans l'eau pure.

Ces mesures apportent un fort appui à l'hypothèse que nous admettrons désormais : les gouttelettes formées dans les réactions chimiques peuvent se charger par voie électrostatique; elles donnent lieu alors à des courants de convection intenses. Elles se distinguent des ions proprement dits, créés en quantité beaucoup plus petite, parce que leurs charges et leurs mobilités *sont fonction du champ où elles prennent naissance*.

6. — Charge et dimensions des centres. Action du radium.

Les gouttelettes neutres dont l'existence vient d'être mise en évidence ont déjà été rencontrées par divers expérimentateurs. Kösters a entrevu le rôle des poussières neutres dans l'ionisation par barbotage. Aselmann, Becker, G. Reboul ont montré qu'elles interviennent dans le phénomène de Lenard et dans les effets électrocapillaires. H.-A. Wilson a étudié l'influence des brouillards neutres ou chargés sur certains phénomènes de condensation. Becker a appelé l'attention sur les poussières très fines qui se produisent dans la rupture des jets de mercure. M. de Broglie a signalé des particules ou poussières du même genre dans un grand nombre de phénomènes (barbotage, gaz de la flamme, gaz de l'étincelle, etc.). Il en a étudié les propriétés et proposé pour elles la dénomina-

(¹) Si la charge des gouttelettes était *proportionnelle* au potentiel appliqué, on s'expliquerait très bien l'allure rectiligne des courbes de saturation statiques et l'égalité des courants des deux signes aux hauts potentiels (voir plus haut, p. 171).

tion de *centres neutres*. Nous emploierons indifféremment les expressions de centres neutres, poussières, gouttelettes ou particules neutres.

Les centres neutres étudiés par M. de Broglie jouissent tous de la propriété suivante : il est possible de les transformer en centres chargés par un mécanisme de diffusion. Il suffit de créer dans le gaz qui contient des centres neutres un certain nombre de *petits ions* (par exemple par l'action du radium), et d'attendre que par diffusion ces petits ions soient venus s'agglomérer avec les centres neutres. Ces derniers sont alors devenus de *gros ions*. Cette propriété est précisément celle qui a permis de découvrir des centres neutres dans beaucoup de gaz en apparence homogènes.

Elle nous donne un renseignement sur les dimensions des particules neutres. Puisqu'il est possible de les transformer en gros ions par association avec des centres chargés, leurs dimensions doivent être sensiblement celles des gros ions (la masse des ions du radium est négligeable auprès de celle des gros ions). La formule de Stokes

$$(1) \quad F = 6\pi\mu r v$$

(F force agissant sur une petite sphère, r rayon de cette sphère, v vitesse de chute, μ coefficient de viscosité de l'air) devient, dans le cas d'une particule de charge e soumise à un champ électrique,

$$(2) \quad e = 6\pi\mu r K$$

(K mobilité de la particule). Appliquant cette formule aux gros ions du phosphore (¹), on trouve, en posant

$$\begin{aligned} K &= \frac{1}{3000}, \\ e &= 4 \cdot 10^{-10} \text{ unité électrostatique,} \\ \mu &= 2 \cdot 10^{-6} \quad \quad \quad \text{»} \end{aligned}$$

la valeur suivante de r

$$r = 10^{-6}.$$

(¹) Voir E. BLOCH, *Loc. cit.*

Tel est donc le rayon calculé des gros ions. En fait, l'observation directe des centres neutres a permis de déterminer leur diamètre par une voie différente. Les nombres obtenus sont voisins de $5 \cdot 10^{-8}$, c'est-à-dire en accord satisfaisant avec le nombre calculé ⁽¹⁾.

Nous avons cherché à voir si les particules neutres produites dans les réactions chimiques possèdent les mêmes propriétés que les centres neutres étudiés par M. de Broglie.

Pour arriver à connaître le diamètre et par suite la masse des particules, il faut emprunter à l'expérience *deux* relations indépendantes.

Admettons que la relation (2) soit applicable aux particules qui nous occupent. En donnant à ces particules une charge électrostatique, on les transforme en centres chargés dont on détermine la mobilité K' . Si les particules portaient la charge élémentaire $e = 4,10^{-10}$ (qui caractérise les ions), on déduirait immédiatement de là une valeur de l'inconnue r . Mais nous n'avons aucune raison de croire que la charge des particules soit égale à e . Cette charge, que nous désignerons par e' , dépend du voltage employé; elle est pour nous une inconnue de plus.

Si nous regardons comme *exacte* la proportionnalité entre e' et K' , nous pouvons obtenir une seconde relation de la manière suivante. Au lieu de charger les centres neutres par un champ électrostatique, on emploie l'artifice indiqué plus haut qui consiste à les charger au moyen du radium. *Ils prennent alors nécessairement la charge élémentaire $e = 4,10^{-10}$* . Une seconde mesure de mobilités fait connaître K .

(1) Ceci montre que la formule de Stokes est encore applicable aux diamètres de l'ordre de $10\mu\mu$. Elle ne parait pas s'appliquer à des diamètres beaucoup plus petits.

Les deux relations

$$(2) \quad e = 6\pi\mu r K,$$

$$(3) \quad e' = 6\pi\mu r K'$$

permettent alors de déterminer e' et r .

Cette méthode serait théoriquement acceptable si la validité de la formule de Stokes était démontrée dans le cas qui nous occupe. Nous verrons bientôt qu'il n'en est pas ainsi. Expérimentalement, la méthode s'est montrée illusoire pour la raison suivante :

Il est pratiquement impossible de charger à l'aide du radium l'hydrogène dégagé par réaction chimique. Malgré la présence de particules neutres, le gaz qui passe sur le radium n'acquiert aucune conductibilité persistante ⁽¹⁾. Il y a là une différence notable entre les particules neutres dont nous parlons et les centres neutres susceptibles de se transformer en gros ions. Cette différence peut avoir sa raison dans une différence de grosseur des particules.

7. — Examen optique.

Afin de nous faire une idée de cette grosseur dans le cas des réactions chimiques, nous avons entraîné l'hydrogène par un courant d'air lent traversant une petite cuve de verre. Cette cuve est éclairée par un faisceau lumineux très intense et très étroit (lampe à arc). On peut examiner à l'œil nu la lumière diffusée. Un viseur à fort grossissement joue le rôle de microscope et permet de résoudre le cône lumineux en particules distinctes.

Lorsque le dégagement d'hydrogène est modéré, mais se fait pourtant dans des conditions où la production des

(1) Bien plus, le gaz perd la plus grande partie de sa conductibilité primitive. Si on lui enlève cette conductibilité au moyen d'un champ électrique, il continue à ne pas donner de gros ions après qu'on l'a soumis au radium.

centres neutres est notable, on n'aperçoit aucun faisceau diffusé. Il n'y a pas de particules visibles au microscope.

Lorsque le dégagement d'hydrogène est très vif, avec formation de brouillards bien visibles dans le flacon à réaction, il apparaît un faisceau diffusé, d'abord très faible, puis de mieux en mieux marqué. Ce faisceau n'est jamais bien intense, il est beaucoup moins lumineux que le faisceau diffusé par la fumée de tabac. Des particules très petites et très nombreuses sont visibles au microscope.

Dans le cas où l'on observe un faisceau, les phénomènes changent tout à fait si l'on crée un champ électrique sur le flacon de production. Le champ sur ce flacon étant d'abord nul et le faisceau à son maximum d'éclat, on établit un champ de $+4$ boîtes (360 volts). Le faisceau disparaît très rapidement et d'une façon complète. On supprime le champ, le faisceau revient. On établit un champ de -4 boîtes, le faisceau disparaît de nouveau très vite. L'effet du champ est extrêmement net et se répète indéfiniment.

On tire de là les indications suivantes :

Nous savons que, lorsque le champ est appliqué, le courant gazeux entraîne en abondance des particules chargées par voie électrostatique. *Ces particules sont trop petites [ou trop peu nombreuses (¹)] pour être visibles dans l'éclairage à arc.*

Lorsqu'on n'applique aucun champ, les poussières liquides formées dans la réaction arrivent dans la cuve à éclairage et peuvent y produire une diffusion de la lumière. Dans les conditions ordinaires (réaction modérée) les poussières sont encore trop petites (ou trop peu nombreuses) pour créer un faisceau. Lorsque la réaction est vive, les poussières augmentent de diamètre et de nombre,

(¹) Pour cette restriction, voir plus loin, p. 201.

le faisceau apparaît. Mais même dans ce cas les gouttelettes sont très petites : en les chargeant par un champ électrique capable de les arrêter, on supprime instantanément le faisceau diffusé.

Les particules qui nous occupent diffèrent beaucoup à cet égard des centres neutres observés par M. de Broglie. Elles échappent par leur extrême petitesse aux observations microscopiques ou ultramicroscopiques. Elles peuvent être présentes en grand nombre dans un gaz qui paraît optiquement vide.

8. — Mesure des coefficients de diffusion.

Pour arriver à une mesure approchée de la charge et de la masse des particules, nous avons songé à combiner les deux relations

$$\begin{aligned} (2) \quad & \left\{ \begin{aligned} e' &= 6\pi\mu r K', \\ (4) \quad & \left\{ \begin{aligned} K' &= \frac{Ne'}{D'} \end{aligned} \right. \end{aligned} \right. \end{aligned}$$

Dans cette dernière formule, D' désigne le *coefficient de diffusion* des particules chargées, N et Π sont des constantes connues (N = nombre des molécules d'un gaz par unité de volume à la pression Π). Les conditions sous lesquelles est établie la formule (4) sont très générales ⁽¹⁾; elles sont réalisées dans le cas de nos particules chargées aussi bien que pour les ions ordinaires. La formule (2) sera considérée comme applicable jusqu'à preuve du contraire.

Il faut donc déterminer expérimentalement, sur les mêmes particules chargées, la valeur de la mobilité K' et celle du coefficient de diffusion D' . La relation (4) fait

⁽¹⁾ Voir J.-J. THOMSON, *Conduction of Electricity through Gases*, p. 42.

connaître alors la charge des particules, et l'on en déduit ensuite le rayon r .

Les expériences résumées ci-dessus (p. 184) montrent qu'il est relativement facile de faire sur les particules chargées des mesures de mobilité. Avant d'entreprendre des mesures de diffusion, nous avons cherché à nous rendre compte, par des comparaisons, de l'ordre de grandeur probable du coefficient de diffusion. La dimension des appareils de mesure qu'il conviendra d'employer dépend beaucoup de cet ordre de grandeur.

On a comparé d'abord, au point de vue de la diffusion, les particules chargées produites dans la réaction chimique et les ions du phosphore.

Il est possible d'envoyer dans un tube à saturation (*fig. 36*) un courant d'air qui a passé soit dans un flacon à

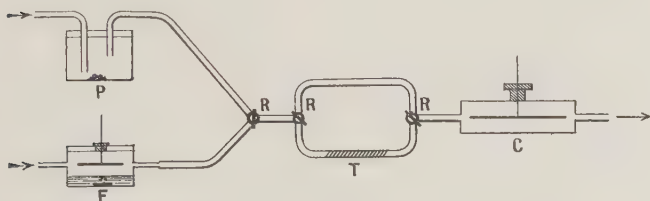


Fig. 36.

F, flacon à hydrogène; P, phosphore; T, tampon diffuseur; C, condensateur; R, R, robinets à 3 voies.

phosphore, soit dans le flacon à hydrogène. Dans l'un ou l'autre cas, le gaz peut arriver au condensateur de mesure par deux chemins semblables (tubes de plomb très larges commandés par des robinets à trois voies). Les deux chemins diffèrent seulement par la présence dans l'un des tubes d'un tampon de coton de faible longueur. Ce tampon joue le rôle de diffuseur. On compare les courants recueillis sans diffuseur et avec diffuseur.

L'expérience a fait voir tout de suite que les particules des réactions chimiques diffusent incomparablement plus

vite que les ions du phosphore. Un tampon de coton qui, dans le cas du phosphore, laisse encore passer le $\frac{1}{3}$ ou le $\frac{1}{4}$ des ions, arrête complètement les gouttelettes chargées. Celles-ci ont donc un diamètre très inférieur à celui des gros ions.

Pour avoir un terme de comparaison plus proche, on a répété l'expérience précédente en remplaçant les ions du phosphore par les ions produits par barbotage dans l'eau pure. En même temps, la double canalisation de plomb utilisée plus haut a été remplacée par un système en verre du même genre, mais beaucoup plus court. On s'est servi d'un tampon diffuseur très court en toile métallique serrée.

Le résultat d'un certain nombre de mesures a été le suivant : à débit égal (1^1 en $10''$), le tampon réduit le courant de barbotage au $\frac{1}{7}$ de sa valeur environ, tandis qu'il réduit au $\frac{1}{15}$ le courant transporté par les particules chargées.

Il ne faut pas attacher à ce résultat une signification quantitative précise. Nous savons que, dans le barbotage comme dans les réactions chimiques, il se produit des centres de dimensions variées possédant des coefficients de diffusion variés. L'expérience qui précède nous apprend seulement que les *valeurs moyennes* des coefficients de diffusion sont comparables dans les deux cas. Elle nous indique que les particules neutres chargées par le champ électrique diffusent relativement vite et sont par conséquent très petites.

9. — Méthode de Townsend.

Nous avons alors regardé comme possible l'application aux centres qui nous occupent de la méthode classique imaginée par Townsend pour la mesure du coefficient de diffusion des petits ions. Le principe de cette méthode

consiste à comparer les courants de saturation obtenus à travers deux diffuseurs semblables, l'un court et l'autre long. Ces diffuseurs sont constitués par des faisceaux de 12 tubes métalliques de 3^{mm} de diamètre; le premier faisceau a 1^{cm} de long, le second est long de 10^{cm}. La valeur du coefficient de diffusion se déduit du rapport des deux courants à l'aide d'une formule basée sur la théorie ⁽¹⁾.

H. Löwy, qui a fait une étude détaillée de la diffusion des ions du phosphore ⁽²⁾, a montré que l'appareil de Townsend permet d'atteindre des coefficients de diffusion plus petits que ceux des petits ions. Les nombres obtenus par Townsend pour le coefficient de diffusion des petits ions sont de l'ordre de 0,035. H. Löwy a mesuré des coefficients de diffusion allant jusqu'à $D = 0,0043$. Ces nombres sont moins de 10 fois plus petits que les précédents, et H. Löwy signale qu'on est déjà ici à la limite d'applicabilité de la méthode. Nous avons essayé de mesurer le coefficient de diffusion des particules chargées à l'aide de faisceaux de tubes ayant exactement les mêmes dimensions que ceux dont se sont servis Townsend et H. Löwy. Il nous a été impossible d'obtenir aucune différence certaine, quel que soit le débit, entre les courants recueillis après l'un ou l'autre diffuseur. Nous concluons de là que nos particules ont un coefficient de diffusion inférieur au $\frac{1}{10}$ de celui des petits ions. Comme d'autre part nous avions des raisons de croire que ce coefficient demeure très supérieur à celui des gros ions, il nous a paru possible d'arriver à le mesurer par une simple modification dans le dimensionnement des faisceaux de tubes diffuseurs.

Douze tubes de plomb de 2^{mm}, 8 de large et de 1^m de

(1) Voir J. TOWNSEND, *Phil. Trans.*, t. CXCV, 1900, p. 259.

(2) H. LÖWY, *Zur Ionentheorie des Phosphors*, Diss. Göttingen, 1908.

long sont disposés symétriquement autour d'une tige de laiton servant de support. Ces tubes sont engagés à leur extrémité dans deux raccords métalliques étanches (*fig. 37*). On constitue ainsi un premier diffuseur dix fois plus long que celui de Townsend.

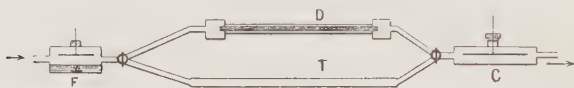


Fig. 37.

D, diffuseur à 12 tubes; T, tube équivalent; F, flacon à hydrogène; C, condensateur de mesure.

Il nous a semblé superflu de prendre comme Townsend un faisceau de comparaison constitué par des bouts de tube de plomb identiques aux précédents, mais longs de 1^{cm} seulement. La diffusion est négligeable à travers un pareil système, comme l'indique l'essai signalé plus haut. Nous avons jugé suffisant de prendre comme tube de comparaison un tube de laiton ayant, lui aussi, 1^m de long et dont le diamètre était choisi de façon que son volume fût sensiblement le même que le volume total du diffuseur à 12 tubes. Les effets de recombinaison et de répulsion mutuelle sont alors à peu près les mêmes dans les deux cas, et la différence des courants observés est due, avec une grande approximation, à la diffusion seule.

Résultats. — Avec ce dispositif on obtient une différence très nette entre les courants de saturation recueillis par le condensateur de mesure, selon qu'on intercale entre celui-ci et le flacon de production le diffuseur ou le tube équivalent. Voici un exemple d'expériences de ce genre :

Diffusion des charges positives.

 Voltage : 4 bottes sur le flacon. Débit : 1 en 8^s, 5.

Diffuseur.	5,6	5,6	5,8	5,6	moyenne: 5,6	rapport: 0,82
Tube	4,6	4,7	4,6	4,6	» 4,6	
Diffuseur.	5,8	5,4	5,8	5,9	» 5,8	» 0,81
Tube	4,4	4,7	4,7	4,6	» 4,7	
Diffuseur.	6,4	6,2	6	6,2	» 6,2	» 0,80
Tube	4,8	5	5,2	5,1	» 5,0	
						moyenne: 0,81

Connaissant le rapport des courants, soit γ , on en déduit par la courbe théorique, que nous empruntons au Mémoire de H. Löwy (¹) (*fig.* 38), la valeur de

$$x = \frac{7,31 \cdot \pi \cdot D \cdot l_1}{2U}.$$

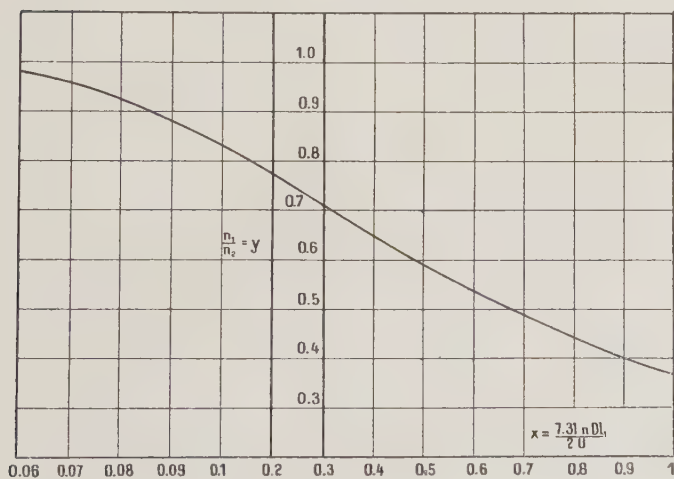


Fig. 38. — Courbe de Townsend-H. Löwy.

On peut donc calculer le coefficient de diffusion D dès que l'on connaît la longueur l_1 des tubes diffuseurs et le

(¹) H. Löwy, *Loc. cit.*, p. 26.

débit $12U$ lu au compteur à gaz. Avec les données ci-dessus on trouve

$$0,15 = \frac{7,31 \cdot \pi \cdot 100 \cdot D}{2 \cdot 10},$$

d'où

$$D = 0,0014.$$

Ce nombre est environ trois fois plus petit que la valeur extrême des coefficients de diffusion pouvant se déterminer en employant les tubes de Townsend. On s'explique qu'avec ces tubes nous n'ayons pas observé d'effet certain. D'autre part, il est relativement grand, si on le compare au coefficient de diffusion des gros ions calculé par la formule (4). Cette formule nous apprend que le coefficient de diffusion des ions varie comme la mobilité. Les gros ions doivent donc posséder un coefficient de diffusion 3000 fois plus faible que les ions des rayons Röntgen. Ici nous trouvons des nombres qui sont 30 fois plus faibles seulement. On voit que les particules chargées qui se forment dans les réactions chimiques sont, au point de vue de la diffusibilité, beaucoup plus voisines des petits ions que des gros. Tout ceci est conforme à l'extrême petitesse que nous avons été amené à leur attribuer.

Nous n'avons pas jugé nécessaire d'appliquer à nos nombres les corrections de recombinaison (ou de répulsion mutuelle) indiquées par Townsend. D'abord ces corrections sont tout à fait négligeables dès qu'il ne s'agit pas d'ions très mobiles (¹). Ensuite les nombres varient notablement d'une série d'expériences à l'autre : le coefficient moyen de diffusion dépend du régime de la réaction et de la vitesse du courant gazeux. Nous avons eu surtout en vue d'arriver à un ordre de grandeur permettant des évaluations approchées.

Le coefficient de diffusion paraît dépendre aussi du

(¹) H. Löwy, *Loc. cit.*, p. 25.

voltage appliqué sur le flacon F. C'est ainsi que, sous le même débit (1^1 en 10^3 , 2) et dans les mêmes conditions de réaction, le rapport γ des deux courants diminue quand on établit en F successivement un champ de 1 boîte, de 2 boîtes, de 3 boîtes. Ce rapport paraît passer de 0,89 à 0,83, d'où l'on déduit que le coefficient de diffusion augmente. Il semble que le courant gazeux entraîne des centres plus gros sous champ faible que sous champ intense. Nous n'essaierons pas d'imaginer une hypothèse qui rende compte de cette particularité.

10. — Mobilités et coefficients de diffusion.

Nous arrivons maintenant à l'objet principal de ces mesures, la détermination *simultanée* de la mobilité et du coefficient de diffusion. A cause des variations qui viennent d'être signalées, il nous a paru superflu d'étendre ces mesures à un très grand nombre de cas. Nous avons déterminé avec autant d'exactitude que possible les valeurs de D' et de K' pour les particules qui prennent naissance sous un voltage de 4 boîtes dans l'acide chlorhydrique très dilué (24 gouttes de HCl pur dans 150 cm^3 d'eau.

Voici le résultat des mesures de diffusion :

I. — *Diffusion (charges positives; déviation : 250^d ; débit total : 1^1 en 10^3).*

				Moyenne.
Tube.....	3,4	4,0	4,6	
Diffuseur	4,6	5,4	6,2	
Rapport.....	0,76	0,74	0,74	0,75

D'où $D' = 0,0017$.

Voici maintenant le résultat des mesures de mobilité :

II. — *Mobilités (charges positives: déviation : 250^d ; débit total: 1^1 en 10^3).*

10 volts sur												
le mégohm.	$\frac{1}{10}$	2	3	4	$\frac{5}{10}$	6	7	8	9	$\frac{10}{10}$	+ 1 boîte (saturation	
Courant,	110^s	62^s	48^s	44^s	39^s					34^s		29^s

La courbe de la figure 39 a été construite à l'aide de ces nombres. Le coude de la courbe est voisin de 4 volts.

On tire de là

$$K' = 0,19 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}.$$

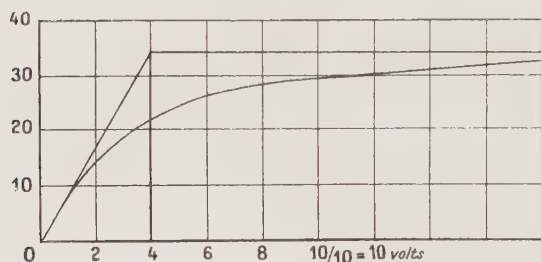


Fig. 39.

Avec les nombres trouvés pour D' et K' nous sommes en mesure de calculer e' , la charge que transportent les centres électrisés. Il est plus simple de comparer directement cette charge à la charge élémentaire $e = 4 \cdot 10^{-10}$ unité électrostatique. On a

$$\frac{e'}{e} = \frac{\frac{K'}{D'}}{\frac{K}{D}}.$$

Le rapport $\frac{K}{D}$ pour les ions des rayons Röntgen est égal à $\frac{1,6}{0,035}$.

Nous trouvons donc

$$\frac{e'}{e} = \frac{0,19}{1,60} \frac{0,035}{0,0017} = 2,5 \text{ à peu près.}$$

Naturellement, d'après la théorie, le rapport $\frac{e'}{e}$ devrait être égal à un nombre entier, puisque l'unité élémentaire d'électricité e n'est pas divisible. Le résultat auquel nous arrivons n'a pourtant rien d'absurde, si nous nous rappelons

que nous avons toujours opéré sur des *valeurs moyennes*. Les particules chargées et les ions eux-mêmes n'ont pas tous même mobilité ni même coefficient de diffusion. Il est non seulement possible, mais probable, qu'ils ne portent pas tous la même charge. Nous savons, par les expériences de Townsend ⁽¹⁾, par celles de Lattey ⁽²⁾, de Franck et Westphal ⁽³⁾, que les ions peuvent transporter une charge égale à $2e$, $3e$, $4e$. Les centres neutres étudiés par M. de Broglie acquièrent souvent par frottement, ou autrement, des charges multiples pouvant aller jusqu'à 30 ou $50e$ ⁽⁴⁾. Nous devons supposer que les particules liquides dont il est question ici se chargent, elles aussi, d'une manière inégale à cause de leurs différences de grosseur. Tout ce que nous apprennent les mesures ci-dessus, c'est que *la charge e' des particules est égale à 2 ou 3 fois la charge électrique élémentaire*.

11. — Grandeur et nombre des particules.

Ce résultat nécessite quelques remarques.

D'abord, si nos particules chargées portent une charge double ou triple de la charge électrique élémentaire, il devient impossible de les distinguer des ions à charges multiples signalés par Townsend et par Franck et Westphal. Lorsque nous admettions, au début de ce Chapitre, qu'il est toujours possible de caractériser les *ions* et de les distinguer des *poussières* chargées, par le fait qu'ils transportent une quantité *fixe* d'électricité égale à e , nous imaginions que les poussières transportent des quantités

(¹) Voir J. TOWNSEND, *Proceed. Roy. Soc.*, t. LXXXI, 1908, p. 464.

(²) Cf. LATTEY, *Phil. Mag.*, t. XVIII, 1909, p. 26.

(³) Voir FRANCK et WESTPHAL, *Verh. deutsch. Phys. Ges.*, t. XI, 1909, p. 146.

(⁴) Voir aussi les déterminations récentes de F. EHRENSHAFT et K. PRZIBRAM (*Phys. Zeitsch.*, juillet 1910).

variables, c'est-à-dire des multiples très élevés de la charge électrique élémentaire. Il n'en est rien. Nous venons de voir que les poussières électrisées transportent une charge qui est double ou triple seulement de la charge élémentaire ; il n'est nullement exclu par nos mesures qu'une certaine partie d'entre elles transporte *cette charge elle-même*. Alors toute distinction s'efface entre elles et les ions simples ou multiples. Nos particules chargées peuvent indifféremment s'appeler des *poussières électrisées* ou des *ions d'origine électrostatique*.

Connaissant les valeurs de e' et de K' , nous trouvons immédiatement, par la formule (2), le rayon de la particule. Si nous faisons ce calcul, il vient $r = 0.4, 10^{-8}$. Ce résultat est absurde. Nous arrivons à un nombre bien inférieur au diamètre moyen des molécules. Il faut en conclure que *la formule (2) n'est pas légitime* dans le cas qui nous occupe. Les centres dont il s'agit sont trop petits pour qu'on puisse leur appliquer le raisonnement de Stokes. Comme la formule de Stokes s'est montrée valable pour des rayons de l'ordre de $3. 10^{-6}$, comme d'autre part les diamètres moléculaires sont de l'ordre 10^{-8} , il nous semble qu'on ne s'éloigne pas trop de la vérité en assignant aux centres ci-dessus un rayon de l'ordre de 10^{-7} . Cette hypothèse est en parfait accord avec tout ce que nous avons présumé de l'extrême petitesse des centres. Elle explique pourquoi les particules échappent à l'examen ultramicroscopique.

Enfin, nous pouvons, à l'aide de ce qui précède, évaluer d'une manière approchée le nombre de particules neutres libérées dans les réactions chimiques.

Le courant recueilli dans les expériences statiques (*voir* ci-dessus, p. 172) augmente linéairement avec le voltage. On interprète très bien ce phénomène en concevant que les centres chargés sont immédiatement captés par le champ et qu'à partir d'un certain voltage nous

avons toujours la saturation ⁽¹⁾. Alors les variations du courant avec le voltage tiennent seulement à ce que la charge e' varie proportionnellement à celui-ci. On aurait en tous cas, pour les voltages élevés,

$$(5) \quad I = Ne',$$

I désignant le courant recueilli (en unités électrostatiques) et N le nombre total des centres émis par seconde dans la réaction.

Nous avons vu qu'on obtient aisément, sous le champ de 4 boîtes, des courants de 250 divisions en 2 secondes. Ceci correspond, étant donnée la sensibilité de l'électromètre ⁽²⁾, à une variation $\frac{dV}{dt} = \frac{1}{4500}$. La capacité totale, mesurée en place par la méthode du partage des charges, a été trouvée égale à 125 environ. On a donc

$$N = \frac{125}{4500 \cdot 2,5 \cdot 4 \cdot 10^{-10}} = 2,8 \cdot 10^7.$$

Ce nombre est tout à fait comparable au nombre des particules présentes par centimètre cube dans la fumée de tabac moyennement épaisse ⁽³⁾. Ainsi se trouve levée après coup la restriction que nous avons émise précédemment. Ce qui rend les particules dégagées dans la réaction chimique invisibles à l'appareil ultramicroscopique, ce n'est pas leur petit nombre, c'est la petitesse de leurs dimensions.

12. — Particules neutres et couches superficielles.

Nous avons étudié précédemment l'influence des couches superficielles sur la production des ions propre-

⁽¹⁾ Ceci est d'accord avec la grandeur des mobilités.

⁽²⁾ 1850^a par volt.

⁽³⁾ Voir M. DE BROGLIE, *Le Radium*, 1909, p. 209.

ment dits. Rappelons le résultat : la benzine et les autres liquides inactifs par barbotage coupent complètement les effets d'ionisation ; parmi les liquides actifs par barbotage, les uns, comme l'alcool amylique, suppriment les effets au moins aussi bien que la benzine ; les autres, comme l'acétone, ont une action moindre ou douteuse.

Il nous a paru nécessaire de rechercher si les couches superficielles influent au même point sur la formation des particules neutres. L'expérience est très facile à faire. Il suffit d'employer l'un quelconque des dispositifs statiques décrits précédemment (p. 169). On mesure d'abord le courant recueilli dans le condensateur plan sous un voltage donné. Puis, on verse avec précaution des couches d'épaisseur variable du liquide à étudier. L'électromètre indique immédiatement si les effets ont augmenté ou diminué.

Lorsqu'on opère, comme nous l'avons fait presque toujours, sur des couches superficielles très minces, le procédé est tout à fait rigoureux. Lorsqu'on verse des couches épaisses (1^{cm} - 2^{cm}), il faut tenir compte théoriquement des variations de capacité qui se sont produites. En fait, ces dernières demeurent faibles et ne peuvent en aucun cas charger le signe des résultats.

Naturellement, avec ce dispositif, on recueille en plus du courant de convection le courant d'ionisation proprement dit. Mais nous savons que ce dernier est toujours très petit par rapport au premier. Nous connaissons d'ailleurs l'action des couches superficielles sur l'ionisation. On pourrait donc, s'il le fallait, introduire une correction relative au courant d'ionisation. L'expérience montre qu'on peut s'en dispenser.

Nous donnons, ci-dessous, quelques observations relatives aux liquides les plus importants.

I. *Benzine*. — La benzine et les liquides du même

groupe (pétrole, térébenthine, etc.) coupent entièrement et immédiatement la production des particules neutres.

On remplit la cuve d'eau distillée (150^{cm}³) et l'on y place un morceau de zinc. Le voltage appliqué est de 475 volts. En ajoutant *deux gouttes* d'acide chlorhydrique pur, la réaction s'amorce, l'électromètre donne des déviations énormes : 250 divisions en 3^s, 5^s, 7^s, 4, 17^s, 25^s. L'effet baisse très vite parce que la réaction diminue. On ajoute *quatre gouttes* d'acide, les effets deviennent énormes, le spot sort de l'échelle en 1^s, 1^s, 5.

Très rapidement on verse à la surface du liquide 15 gouttes de benzine. Tout de suite l'électromètre donne *néant*. Si l'on attend quelques minutes, on constate des effets extrêmement faibles, le spot décrit toute l'échelle en 300 secondes. En examinant la cuve on aperçoit alors la benzine rassemblée au milieu de la surface sous forme de tache bien circulaire de 4^{cm} à 5^{cm} de diamètre. Cette tache ne recouvre pas tout le liquide. Elle laisse libre un espace annulaire par où peuvent sortir quelques bulles très fines qui ont dévié tangentiellement à la surface. On ajoute un peu de benzine de façon à remplir toute la cuve. L'effet devient rigoureusement nul pour les charges des deux signes; le déplacement du spot ne dépasse pas 6 divisions en 2 minutes.

II. *Alcool amylique*. — L'alcool amylique agit aussi nettement sur les centres neutres que sur les centres chargés.

On commence par régler la réaction comme ci-dessus, de façon à obtenir des effets très gros (toute l'échelle en 2 à 5 secondes).

Si l'on ajoute alors un peu d'alcool amylique, l'effet devient nul pendant un instant, puis il reprend très vite une valeur appréciable, tout en demeurant dix fois plus

faible qu'auparavant. Si l'on verse une couche d'alcool amylique *épaisse* (1^{cm} environ), les effets des deux signes redeviennent nuls et le demeurent indéfiniment. L'expérience est d'autant plus démonstrative que dans ce cas la présence de la couche a pour effet d'augmenter notablement le *champ efficace*. L'écartement du liquide initial et du plateau était de 3^{cm} environ. Cet écartement est réduit du tiers par l'addition de la couche d'alcool amylique. D'ailleurs, nous savons que les courants de convection varient proportionnellement au champ efficace. La suppression des effets par l'alcool amylique doit donc être considérée comme tout à fait rigoureuse.

Ajoutons que nous avons vérifié ce point en augmentant beaucoup l'activité de la réaction. On verse dans le liquide 15 gouttes d'acide chlorhydrique. Le dégagement d'hydrogène devient intense; un grand nombre de bulles viennent éclater à la surface de l'alcool amylique. Malgré cela, les effets restent très faibles; on peut les considérer comme pratiquement nuls. Il nous a semblé qu'en traversant la surface de séparation entre l'eau acidulée et l'alcool amylique, les bulles d'hydrogène deviennent un peu moins fines et s'élèvent moins régulièrement.

III. *Alcool éthylique*. — L'alcool éthylique à 95° se comporte comme l'alcool amylique, quoique d'une manière un peu moins nette.

Si l'on verse sans précaution à la surface du liquide un peu d'alcool à 95°, on n'obtient pas une couche séparée, et l'on constate simplement la réduction des effets au $\frac{1}{3}$ ou au $\frac{1}{4}$ environ.

Une couche d'alcool mise avec précaution (2^{mm}-3^{mm}) peut surnager sur l'eau acidulée pendant quelques minutes avant de disparaître. Les effets sont diminués énormément; ils passent au $\frac{1}{100}$ de leur valeur initiale. Si la couche est nettement séparée et le dégagement gazeux pas trop

tumultueux, on observe *néant* à l'électromètre. L'effet reste très faible, si, par agitation, on réalise le mélange des couches.

Ici encore, il nous a paru qu'à la traversée de la surface de séparation, les bulles deviennent plus grosses et moins nombreuses.

IV. *Éther*. — L'éther sulfurique donne des résultats tout à fait nets. En couche, même très mince, il supprime entièrement les courants de convection. Seulement, il s'évapore très vite et les effets reviennent progressivement pouvant reprendre une intensité presque égale à leur intensité primitive. Une couche de 2^{mm}, tant qu'elle se maintient, supprime complètement les effets de convection.

V. *Acétone*. — L'acétone du commerce diminue les effets, même lorsqu'elle est versée en couche très mince (1^{mm}-2^{mm}). Elle forme alors une pellicule bulleuse, blanchâtre par opalescence. En couche assez épaisse (2^{cm}), elle donne pratiquement *néant*. Toutefois, en mélangeant les couches par agitation, on fait réapparaître des effets notables. De plus, durant les premiers instants, on observe souvent, avec l'acétone ordinaire, au lieu d'une diminution un accroissement d'effets.

Nous avons attribué ces irrégularités aux impuretés contenues dans l'acétone du commerce. Nous avons pris alors l'acétone pure du bisulfite, qui demeure parfaitement limpide au contact de l'eau.

Avec l'acétone pure, on n'observe plus de diminution nette des effets. Il semble même que ceux-ci augmentent, peut-être en apparence seulement (par suite de l'augmentation du champ efficace).

Si l'on ajoute beaucoup d'acétone, de façon à former une couche épaisse, on continue à observer à l'électro-

mètre des courants très notables. Ces courants ne diminuent pas quand, par agitation du liquide, on produit le mélange des couches.

L'acétone pure se comporte donc tout autrement que l'alcool ou l'éther.

VI. *Aldéhyde*. — Quelques essais faits avec l'aldéhyde montrent que ce corps se comporte comme l'acétone.

Conclusion. — Les liquides inactifs par barbotage suppriment les particules neutres. Parmi les liquides actifs, il en est qui ont la même action (éther, alcool amylique, alcool éthylique), d'autres laissent subsister en tout ou en partie les courants de convection (aldéhyde, acétone).

Il semble que les différents liquides se comportent d'une façon analogue en ce qui touche le courant d'ionisation et en ce qui touche le courant de convection.

13. — Particules neutres des réactions chimiques et centres neutres du barbotage.

Les centres neutres obtenus par barbotage possèdent, d'après M. de Broglie, les propriétés suivantes :

- 1° Ils peuvent se transformer en gros ions par charge au moyen du radium ⁽¹⁾;
- 2° Ils sont visibles dans l'éclairage à arc ⁽²⁾;
- 3° Les liquides inactifs produisent des centres neutres, les liquides actifs n'en produisent pas ⁽³⁾.

Les particules neutres que nous venons d'étudier prennent naissance dans l'action de l'acide chlorhydrique étendu sur le zinc, c'est-à-dire dans un milieu actif par barbotage. Elles échappent entièrement à l'examen ultra-

(¹) Voir *Recherches sur les centres de faibles mobilités* (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 1909, p. 32).

(²) Cf. *Le Radium*, 1909, p. 204.

(³) Voir *Recherches*, etc., p. 32, 50, 58, et *Le Radium*, p. 209.

microscopique, et les dimensions qu'on est amené à leur attribuer les rapprochent beaucoup plus des petits ions que des gros ions. Elles constituent donc une classe de centres neutres nettement distincte de la précédente.

Par leur origine, par leur grosseur, par la charge qu'ils peuvent transporter, ces centres se rapprochent beaucoup des ions qui prennent naissance en même temps qu'eux. Tout se passe comme si la réaction chimique produisait surtout des particules neutres, une très faible fraction de ces particules se trouvant ionisée par un mécanisme accessoire. Le fait que dans la réaction chimique les ions formés sont en proportion faible dans l'ensemble des particules neutres est à rapprocher des faits analogues observés pour le phosphore ⁽¹⁾, pour les gaz de la flamme et les gaz de l'étincelle ⁽²⁾. Dans tous ces cas d'ionisation, les ions n'apparaissent qu'à l'état sporadique dans un amas très dense de particules neutres. On est amené à penser qu'ils résultent, non des conditions générales du milieu, mais de circonstances locales. Cette remarque vient à l'appui de celle que nous a suggérée l'étude des flammes (p. 101) : la température, qui est une propriété moyenne, n'est pas le facteur essentiel d'où dépend l'ionisation des flammes. Pour les flammes, comme pour les actions chimiques, le mécanisme de formation des ions ne pourra se connaître que lorsque nous aurons plus de détails sur la formation des centres neutres.

L'action chimique et le barbotage ont été maintes fois comparés au cours de ce travail. Nous pensons avoir montré les grandes analogies qui existent entre l'ionisation par barbotage et l'ionisation par voie chimique. Toutefois, on a signalé entre les deux ordres de phénomènes certaines différences qu'il est bon de rappeler : les points neutres

⁽¹⁾ Voir E. BLOCH, *Recherches sur la conductibilité de l'air*, etc., p. 101, 128.

⁽²⁾ Cf. M. DE BROGLIE, *Loc. cit.*, p. 37.

ou points d'inversion ne se correspondent pas dans les deux phénomènes; des liquides très actifs par barbotage (éther, alcool amylique) peuvent jouer le rôle d'*écrans* pour l'ionisation chimique. Ces différences, nous l'avons dit, ne paraissent pas décisives. Les bulles dégagées par réaction chimique sont beaucoup plus fines que les bulles du barbotage, et rien n'autorise à penser que cette circonstance soit insignifiante. Si nous maintenons l'analogie profonde du barbotage et de l'action chimique, il y a lieu de chercher pourquoi les centres neutres, si abondants dans les réactions chimiques, sont absents des gaz du barbotage (il ne s'agit, bien entendu, que du barbotage dans les liquides *actifs*). L'opposition peut être plus apparente que réelle. Si l'on n'a pas obtenu de centres neutres par barbotage dans l'eau ou les acides, cela peut tenir à ce qu'on n'a jusqu'ici recherché dans les gaz du barbotage que les centres *de grosses dimensions*. Peut-être la recherche de particules neutres, très petites et très mobiles, mènerait-elle à une autre conclusion. Des expériences sommaires entreprises dans ce sens ont donné un résultat positif. Mais ce sujet mérite une plus longue étude.

Indiquons enfin un dernier problème que les expériences ci-dessus amènent à poser. Nous avons dit que certains liquides (benzine, éther, alcool amylique, etc.) suppriment, même en couche très mince, tous les courants de convection. La manière la plus simple de concevoir cette action consiste à penser que ces substances suppriment toute projection de particules liquides. Mais cette façon de voir ne s'impose nullement. L'examen attentif d'une cuve où l'on a versé un peu de benzine montre qu'il se produit encore de temps en temps des projections de gouttelettes visibles; rien n'autorise à affirmer l'absence de centres invisibles. Si l'on admet que le dégagement d'hydrogène continue à se faire avec projection de parti-

cules, la suppression totale du courant nous permet d'affirmer qu'alors *ces particules ne portent aucune charge*. Il serait donc possible d'arracher à l'une des armatures d'un condensateur chargé (armature liquide) des particules matérielles n'emportant aucune charge électrique. Ce paradoxe n'a rien d'impossible. Nous savons par l'exemple des égalisateurs de potentiel que des gouttes d'eau relativement petites emportent avec elles la charge électrique du liquide dont elles se séparent. Mais nous savons aussi qu'une surface électrisée ne se décharge pas par évaporation ⁽¹⁾; les molécules d'eau n'emportent donc pas la charge du liquide qui se dissipe en vapeur. Entre le diamètre des gouttes très petites et le diamètre des molécules il doit exister un diamètre critique, pour lequel une particule liquide cesse de pouvoir s'électriser par contact. L'hypothèse émise ci-dessus ne peut donc être rejetée *a priori*. Des recherches ultérieures permettront peut-être de jeter la lumière sur cette importante question.

(1) Voir GALLAROTTI, *Rend. Acc. Lincei*, t. XVII, 1908, p. 709.

RÉSUMÉ.

Les principaux résultats obtenus dans ce Travail sont les suivants :

A. *Au point de vue physique.* — 1° Les effets d'électrisation par barbotage sont des effets d'*ionisation*. Les gaz qui ont barboté à travers l'eau ou les solutions aqueuses transportent en général des charges *des deux signes* en quantité égale ou inégale. L'existence des *points neutres* tient à une compensation des charges.

2° Les ions présents dans les gaz du barbotage constituent une catégorie nouvelle, de mobilité *intermédiaire* entre les mobilités des *petits ions* et celles des *gros ions*; ils établissent entre ces deux sortes d'ions une transition presque continue.

3° Les ions du barbotage sont hétérogènes, leur mobilité oscille autour d'une valeur moyenne. *Cette moyenne dépend essentiellement de la nature du liquide employé.* Avec l'eau pure les mobilités des ions des deux signes sont voisines de $0^{cm}, 2$, c'est-à-dire assez proches de celles des petits ions. Quand on passe de l'eau pure à l'acide sulfurique pur, les mobilités passent d'une manière continue de $0^{cm}, 2$ à $0^{cm}, 0002$, c'est-à-dire deviennent comparables à celles des gros ions.

4° La *pulvérisation* des liquides peut s'accompagner d'ionisation. *Les liquides actifs ou inactifs par barbotage sont aussi actifs ou inactifs par pulvérisation.* Le mécanisme de formation des ions semble le même dans le cas du barbotage et dans le cas de la pulvérisation.

5° Les gaz fraîchement préparés par voie humide contiennent des *centres chargés* et des *centres neutres*. Les *ions* ou *centres chargés* sont de nature identique à ceux du barbotage. Les *particules neutres*, entièrement différentes des centres neutres signalés jusqu'ici, peuvent se

transformer en centres chargés par voie électrostatique. On a profité de cette circonstance pour déterminer le nombre et la grosseur de ces particules. On en a montré l'importance pour les théories de l'Ionisation et de l'Électricité de contact.

6° L'ionisation dite *par voie chimique* (humide) n'est qu'un cas particulier de l'ionisation par *barbotage*. Les différences qu'on peut constater entre les deux sortes d'actions paraissent tenir à la différence de grosseur des bulles.

7° Les réactions chimiques par voie sèche *ne sont pas accompagnées d'ionisation*. Les effets contraires s'expliquent toujours par des causes parasites (incandescence, convection, frottement, etc.).

8° Même dans le cas où une réaction s'effectue avec flamme, elle peut être exempte de toute ionisation. A côté des *flammes conductrices* (hydrogène, gaz d'éclairage, etc.), il existe des *flammes isolantes* (soufre, arsenic, etc.).

9° L'ionisation par le phosphore est un cas particulier de l'ionisation par les *flammes*.

10° *Ionisation, luminescence et production d'ozone* sont trois phénomènes qui ne sont pas nécessairement liés. S'ils se trouvent coexister dans le cas du phosphore, il en est tout différemment dans un grand nombre d'autres cas.

B. *Au point de vue chimique.* — 1° On a signalé la formation d'*ozone* dans la combustion lente du soufre.

2° On a expliqué la *phosphorescence du phosphore* en la ramenant à la combustion de l'*anhydride phosphoreux*.

3° On a montré que l'oxydation de l'arsenic donne lieu à de l'*anhydride arsénique*, et suggéré l'idée que cet anhydride se forme avant l'anhydride arsénieux.

Ce travail a été effectué au Laboratoire d'enseignement physique à la Sorbonne.

J'adresse l'expression de ma reconnaissance et de mon respect à M. E. Bouty, membre de l'Institut, directeur du Laboratoire.

Je remercie aussi M. Décombe, sous-directeur, mes collègues et tout le personnel du Laboratoire.

Je tiens enfin à adresser mes remerciements à M. Don-gier, météorologiste au Bureau Central, ancien sous-directeur, dont l'obligeance m'a été d'un grand secours au début de ces recherches.

Vu et approuvé :

Paris, le 19 octobre 1910.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 19 octobre 1910.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
L. LIARD.



INDEX BIBLIOGRAPHIQUE.

-
- FARADAY, *Sur l'électricité dégagée par frottement de l'eau et de la vapeur contre d'autres corps* (*Exp. Res.*, vol. II, 1843, p. 106).
- JOUBERT, *Sur la phosphorescence du phosphore* (*Ann. École Norm. Sup.*, 2^e série, t. III, 1874, p. 209).
- LORD RAYLEIGH, *Influence de l'électricité sur le choc des gouttes d'eau* (*Proceed. Roy. Soc.*, t. XXVIII, 1879, p. 406).
- K. HEUMANN, *Combustion du soufre avec une flamme de phosphorescence blanche* (*Chem. Ber.*, t. XVI, 1883, p. 139-144).
- O. JACOBSON, *Sur la phosphorescence* (*Chem. Ber.*, t. XVI, 1883, p. 478).
- W. HANKEL, *Sur les électrisations apparaissant dans quelques dégagements gazeux* (*Ann. der Phys.*, t. XXII, 1884, p. 387).
- J. ENRIGHT, *Sur l'électrisation due au contact des gaz et des liquides* (*Phil. Mag.*, 1^{re} série, t. XXIX, 1890, p. 56).
- J. ELSTER et H. GEITEL, *Sur la formation d'ozone par des surfaces de platine incandescent et la conductibilité électrique de l'air ozonisé par le phosphore* (*Ann. der Phys.*, 1^{re} série, t. XXXIX, 1850, p. 321).
- A. STANTON, *Décharge de l'électricité par les métaux incandescents* (*Proceed. Roy. Soc.*, vol. XLVII, 1890, p. 559).
- THORPE et TUTTON, *Jour. Chem. Soc.*, t. LVII, 1890, p. 625, et t. LIX, 1891, p. 1019.
- PH. LENARD, *Sur l'électricité des chutes d'eau* (*Ann. der Phys.*, t. XLVI, 1892, p. 584).
- J.-J. THOMSON, *Sur l'électricité des gouttes* (*Phil. Mag.*, t. XXXVII, 1894, p. 341).
- K. WESENDONCK, *Quelques expériences sur l'électrisation par chutes d'eau* (*Ann. der Phys.*, t. LI, 1894, p. 353).
- H. USENER, *Dissertation inaugurale*, Bonn, juillet 1895 (cité par Kähler).
- HOLMGREN, *Sur le développement de l'électricité au contact de l'air et de l'eau* (*Acta Universitatis Lundensis*, t. XXXI, 1895).
- LORD KELVIN, MAC LEAN et GALT, *Électrisation de l'air par barbotage dans l'eau et d'autres liquides* (*Proceed. Roy. Soc.*, t. LVII, 1895, p. 335).

- H.-A. WILSON, *Influence des substances dissoutes et de l'électrisation sur la réapparition de certains nuages* (*Phil. Mag.*, 5^e série, t. XLV, 1898, p. 454).
- J. TOWNSEND, *Propriétés électriques des gaz fraîchement préparés* (*Phil. Mag.*, 5^e série, t. XIV, 1898, p. 125. — *Procecd. Camb. Phil. Soc.*, t. IX, 1898, p. 345, et t. X, 1899, p. 52).
- MAC CLELLAND, *Sur la conductibilité des gaz chauds de la flamme* (*Phil. Mag.*, 5^e série, t. XLVIII, 1898, p. 79).
- BEATTIE, *Déperdition d'électricité des corps chargés à des températures modérées* (I. *Phil. Mag.*, t. XVIII, 1899, p. 97. — II. *Phil. Mag.*, t. I, 1901, p. 442).
- W. KÖSTERS, *Sur la charge électrique des gaz fraîchement préparés par électrolyse* (*Ann. der Phys.*, t. LXIX, 1899, p. 12).
- J. TOWNSEND, *Sur la diffusion des ions dans les gaz* (*Phil. Trans.*, t. 195, 1900, p. 259).
- A. POCCHETTINO et A. SELLA, *Conductibilité électrique acquise par l'air provenant d'une soufflerie à eau* (*Rendic. Accad. Lincei*, t. IX, 1900, p. 3, et t. XI, 1902, p. 527).
- LE BON, *Sur la propriété de certains corps de perdre la phosphorescence par la chaleur et de la reprendre par le refroidissement* (*Comptes rendus*, t. CXXX, 1900, p. 891).
- D'ARCY, *Décomposition du peroxyde d'hydrogène par la lumière et action de décharge électrique due à cette décomposition* (*Phil. Mag.*, 6^e série, t. III, 1902, p. 62).
- V. AUGER, *Sur l'anhydride arsénique et ses hydrates* (*Comptes rendus*, t. CXXXIV, 1902, p. 1059).
- J.-J. THOMSON, *Expériences sur la Radioactivité induite dans l'air et la conductibilité électrique produite par les gaz quand ils passent à travers l'eau* (*Phil. Mag.*, t. IV, 1902, p. 352).
- F. HIMSTEDT, *Sur l'ionisation de l'air par l'eau* (*Ber. der Naturf. Gesellsch. Freiburg. i. B.*, t. XIII, 1900, p. 101; *Ann. der Phys.*, t. XII, 1903, p. 107).
- K. WOLFF, *Sur l'origine de l'électrisation par barbotage de l'air dans les liquides* (*Inaugural Dissertation*, Kiel, 1903).
- K. KÄHLER, *Sur la conductibilité de l'air produite par les chutes d'eau* (*Inaugural Dissertation*, Bonn, 1903; *Ann. der Phys.*, t. XII, 1903, p. 1119).
- G.-C. SCHMIDT, *Sur l'émanation du phosphore* (*Ann. der Phys.*, 4^e série, t. X, 1903, p. 704).
- A. GOCKEL, *Sur l'émanation du phosphore* (*Phys. Zeitsch.*, t. IV, 1903, p. 602).
- H. MOISSAN, *Sur la température d'inflammation et la combustion*

- lente du soufre dans l'oxygène et dans l'air (*Comptes rendus*, t. CXXXVII, 1903, p. 547).
- GRÄTZ, *Prétendus phénomènes de rayonnement dus à l'eau oxygénée* (*Phys. Zeitsch.*, t. V, 1904, p. 688).
- GUGGENHEIMER, *Ionisation et formation d'ozone* (*Phys. Zeitsch.*, t. V, 1904, p. 397, 536).
- MISS GATES, *Sur la nature de certaines radiations du sulfate de quinine* (*Phys. Review*, t. XVIII, 1904, p. 135).
- E. MEYER et E. MÜLLER, *Sur la cause de l'ionisation de l'air du phosphore* (*Verh. der deutsch. Phys. Ges.*, t. VI, 1904, p. 336).
- F. HARMS, *Étude sur les phénomènes électriques qui accompagnent l'oxydation du phosphore* (*Habilitationschrift Würzburg*, 1904; *Jahrb. der Rad. und Elek.*, t. I, 1904, p. 291).
- GARRETT et WILLOWS, *Dissociation chimique et conductibilité électrique* (*Phil. Mag.*, t. VIII, 1904, p. 437).
- D. PACINI, *Sur l'électrisation produite par l'air qui barbote dans l'eau contenant différentes impuretés* (*Atti Accad. Lincei*, 8^e série, t. XIII, 1904, p. 559). — *Sur l'électrisation par pulvérisation et la résistance électrique des solutions pulvérisées* (*Atti Accad. Lincei*, 5^e série, t. XIII, 1904, p. 617).
- U. PIVA, *Influence de la pression de soufflage dans l'électrisation de l'eau pure et de quelques solutions acides ou salines par barbotage d'air* (*Atti. Accad. Lincei*, 5^e série, t. XIII, 1904, p. 19).
- E. BLOCH, *Recherches sur la conductibilité de l'air produite par le phosphore et sur les gaz récemment préparés* (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 8^e série, t. IV, 1905, p. 25).
- E. JUNGFLEISCH, *Sur la phosphorescence du phosphore* (*Comptes rendus*, t. CXL, 1905, p. 441).
- GUNCKELL, *Diss. Marburg*, 1905.
- A. KALÄHNE, *Sur le rayonnement du sulfate de quinine* (*Ann. der Phys.*, t. XVIII, 1905, p. 450).
- E. ASELMANN, *Sur les véhicules de l'électricité produite par chute des liquides* (*Inaugural Dissertation*, Kiel, 1906; *Ann. der Phys.*, 4^e série, t. XIX, 1906, p. 960 à 984).
- L. BLOCH, *Sur la conductibilité qui accompagne la détente des gaz* (*Comptes rendus*, t. CXLIII, 1906, p. 1226).
- E. REGENER, *Action des rayonnements de courte longueur d'onde sur les corps gazeux* (*Ann. der Phys.*, t. XX, 1906, p. 1033).
- R. SCHENCK, F. MIHR et H. BANTHIEN, *Sur le constituant de l'air du phosphore qui lui donne sa conductibilité* (*Chem. Ber.*, t. XXXIX, 1906, p. 1506; *Centralblatt*, t. I, 1906, p. 1776).
- R. SCHENCK et E. SCHARFF, *Sur une méthode propre à déceler de*

- très petites quantités de phosphore blanc* (*Chem. Ber.*, t. XXXIX, 1906, p. 1522), et E. SCHARFF, *Diss. Marburg*.
- E. JUNGFLAISCH, *Sur l'oxydation directe du phosphore* (*Comptes rendus*, t. CXLV, 1907, p. 325).
- J. CUNNINGHAM et C. MUKERJI, *Charge électrique des gaz fraîchement préparés* (*Le Radium*, t. IV, 1907, p. 354; *Jahrb. f. Elekt.*, t. IV, 1908, p. 370).
- S.-A. EVE, *Ionisation par pulvérisation* (*Phil. Mag.*, t. XIV, 1907, p. 382).
- H. OLLIVIER, *Recherches sur la capillarité* (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 8^e série, t. X, 1907, p. 229).
- G. REBOUL, *Recherches sur les phénomènes électrocapillaires et thermoelectriques dans les gaz* (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 8^e série, t. XIV, 1908, p. 433).
- A. GALLAROTTI, *Sur la dispersion par évaporation de surfaces électrisées* (*Rend. Accad. Lincei*, t. XVII, 1908, p. 709).
- J.-C. POMEROY, *Sur la prédominance de l'électricité négative dans la pulvérisation* (*Phys. Review*, t. XXVII, 1908, p. 492).
- L. et E. BLOCH, *Ionisation par le phosphore et phosphorescence* (*Comptes rendus*, t. CXLVII, 1908, p. 842; voir aussi *Le Radium*, 1908).
- G.-T. BEILBY, *Bulles de mercure et formation de pellicules d'oxyde par l'eau contenant de l'oxygène en solution* (*Nature*, t. LXXIX, 1908, p. 90).
- H. LÖWY, *Contribution à la théorie de l'ionisation du phosphore* (*Inaugural Dissertation*, Göttingen, 1908).
- Ch.-E.-S. PHILIPPS, *Sur une émanation du sodium* (*Nature*, t. LXXVIII, 1908, p. 79); *Activité électrique du sodium* (*Nature*, *Ibid.*, p. 127).
- J. TOWNSEND, *Charges des ions gazeux et influence de la vapeur d'eau sur le mouvement des ions négatifs* (*Proceed. Roy. Soc.*, t. XXXI, 1908, p. 464).
- J. FRANK et W. WESTPHAL, *Sur les ions gazeux à charge double* (*Verh. d. deutsch. Phys. Soc.*, t. XI, 1909, p. 146).
- L. BLOCH, *Sur l'ionisation par voie chimique* (*Comptes rendus*, t. CXLIX, 1909, p. 278).
- M. DE BROGLIE et BRIZARD, *Sur l'origine physique du dégagement d'électricité dans les réactions chimiques* (*Comptes rendus*, t. CXLVIII, 1909, p. 1596); *Sur les conditions de charge électrique des particules en suspension dans les gaz; charge des fumées chimiques* (*Comptes rendus*, t. CXLVIII, 1909, p. 1457); *Réactions chimiques et ionisation des gaz* (*Comptes rendus*, t. CXLIX, 1909, p. 923).

- F. HABER et E. JUST, *Émission d'électrons par les métaux réagissants* (*Ann. d. Phys.*, t. XXX, 1909, p. 411).
- R.-T. LATTEY, *L'ionisation de l'oxygène électrolytique* (*Phil. Mag.*, 6^e série, t. XVIII, 1909, p. 26).
- A. BECKER, *Sur l'électricité due aux chutes de mercure et l'effet de contact entre un métal et un gaz* (*Ann. d. Phys.*, t. XXIX, 1909, p. 909 à 940, et t. XXXI, 1910, p. 98 à 126).
- E.-M. WELLISH, *Mobilité des ions produits par les rayons Röntgen dans les gaz et les vapeurs* (*Proceed. Roy. Soc.*, t. LXXXII, 1909, p. 165); *Passage de l'électricité à travers les mélanges gazeux* (*Ibid.*, p. 516).
- M. DE BROGLIE, *Recherches sur les centres électrisés de faible mobilité dans les gaz* (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 8^e série, t. XVI, 1909, p. 6).
- J. KÖNIGSBERGER, *Sur la notion de température dans l'émission lumineuse des rayons canaux* (*Phys. Zeitsch.*, t. XI, 1910, p. 379).
- M. DELÉPINE, *Sur quelques composés organiques spontanément oxydables à l'air avec phosphorescence* (*Comptes rendus*, t. CL, 1910, p. 876).
- G. REBOUL, *Réactions chimiques et ionisation* (*Comptes rendus*, t. CXLIX, 1909, p. 110, et t. CLI, 1910, p. 311).
- M. DE BROGLIE, *Ionisation par barbotage et actions chimiques* (*Comptes rendus*, t. CL, 1910, p. 969).
- L. BLOCH, *Ionisation par pulvérisation des liquides* (*Comptes rendus*, t. CL, 18 avril 1910, p. 967).
- M. DE BROGLIE, *Sur l'ionisation des gaz par les actions de division mécanique des liquides; corps actifs et inactifs* (*Comptes rendus*, t. CL, 2 mai 1910, p. 1115).
- F. EHRENFHAF, *Sur une nouvelle méthode de mesure appliquée à des particules électrisés dont les charges sont notablement inférieures à celle de l'électron et ne paraissent pas non plus en être des multiples* (*Phys. Zeitsch.*, t. XI, 1910, p. 619).
- K. PRZIBRAM, *Sur la charge des brouillards du phosphore* (*Phys. Zeitsch.*, t. XI, 1910, p. 630).
- EVA VON BAHR, *Sur la décomposition de l'ozone par la lumière ultraviolette* (*Ann. d. Phys.*, t. XXXIII, 1910, p. 598).
- RODOLF SEELIGER, *Absorption des ions par les gouttes d'eau qui tombent* (*Ann. d. Phys.*, t. XXXI, 1910, p. 500 et t. XXXIII, 1910, p. 431).
- J.-J. LONSDALE, *Ionisation produite par les chutes de mercure* (*Phil. Mag.*, 6^e série, t. XX, 1910, p. 464).
- E. GARRETT, *Électrisation positive due au phosphate d'aluminium chauffé* (*Phil. Mag.*, 6^e série, t. XX, 1910, p. 573).

R.-T. LATTEY, *Effet de petites traces de vapeur d'eau sur les mobilités des ions produits par les rayons Röntgen dans l'air* (*Proceed. Roy. Soc.*, t. LVIII, 1910, p. 173).

M. BEGER, *Sur la luminescence de l'ozone* (*Zeitsch. f. Elektrochemie*, t. XVI, 1910, p. 76.)



TABLE DES MATIÈRES.

	Pages
INTRODUCTION	I
I^{re} PARTIE. — Ionisation par barbotage.	II
1. Historique	II
2. Dispositif expérimental	16
3. Premières observations	20
4. Signe de la charge totale. Points d'inversion.	25
5. Barbotage de l'air dans l'eau. Courbes de saturation.	30
6. Mesure des mobilités. Courbes de Zéléný.	35
7. Variation des mobilités avec la concentration.	41
8. Effets de température.	46
II^e PARTIE. — Étude de quelques cas de phosphorescence.	48
1. Phosphorescence du Phosphore.	49
1. Nature de l'ionisation produite par le phosphore.	49
2. Séparation de la phosphorescence du phosphore.	51
3. Recherche de l'ozone.	52
4. Étude de l'ionisation.	55
5. Variation des mobilités.	58
6. Bulles phosphorescentes.	60
7. Interprétation des phénomènes au point de vue chimique.	60
2. Phosphorescence du Soufre.	67
1. Conditions de phosphorescence.	68
2. Recherche d'un oxyde inférieur.	71
3. Recherche de l'ozone	73
4. Phosphorescence et combustion du soufre.	74
5. Recherche de l'ionisation.	76
6. Flamme de combustion du soufre.	78
7. Conclusion.	83
3. Phosphorescence de l'Arsenic.	84
1. Recherche de l'ozone.	84

	Pages
2. Recherche de l'ionisation.....	86
3. Remarques chimiques concernant l'oxydation de l'arsenic.....	89
4. Essais d'oxydation de l'anhydride arsénieux.....	95
4. Phosphorescence de quelques composés organiques.....	97
5. Conclusion des expériences de phosphorescence.....	101
 III ^e PARTIE. — <i>Réactions chimiques par voie sèche</i>	 102
1. Introduction	102
2. Énumération de quelques causes d'erreur	103
3. Emploi d'un condensateur à soufflage.....	106
A. Formation et destruction de l'ozone.....	107
B. Formation de l'anhydride sulfurique	108
C. Formation de l'hydrogène sulfuré.....	113
D. Dissociation de l'hydrogène arsénié.....	114
E. Formation du peroxyde d'azote	117
F. Oxydation du zinc, du zinc amalgamé et de l'aluminium amalgamé	119
G. Formation du trichlorure d'arsenic.....	121
H. Formation du chlorure de soufre.....	125
I. Action du gaz chlorhydrique sur le zinc.....	125
Conclusion concernant les réactions chimiques par voie sèche.....	130
 IV ^e PARTIE. — <i>Réactions chimiques par voie humide</i>	 131
1. Signe de la charge totale.....	131
2. Points d'inversion.....	133
3. Comparaison du barbotage et de l'action chimique.....	137
4. Influence de la grosseur des bulles	139
5. Liquides superposés	145
6. Couches de liquides actifs.....	148
7. Brouillards et projection.....	153
 V ^e PARTIE. — <i>Ionisation et pulvérisation</i>	 154
1. Historique de l'électrisation par chutes d'eau (effet Lenard).....	154
2. Ionisation par pulvérisation	158

	Pages
VI ^e PARTIE. — <i>Centres neutres et centres chargés</i>	166
1. Retour aux réactions chimiques. Mesure des mobilités.	166
2. Expériences statiques. Absence de saturation	169
3. Ionisation et convection	174
4. Centres neutres créés par la réaction chimique	177
5. Mobilité des centres neutres. Variation des mobilités	182
6. Charge et dimension des centres. Action du radium	185
7. Examen optique	188
8. Mesure des coefficients de diffusion	190
9. Méthode de Townsend	192
10. Mobilités et coefficients de diffusion	197
11. Grandeur et nombre des particules	199
12. Particules neutres et couches superficielles	201
13. Particules neutres des réactions chimiques et centres neutres du barbotage	206
14. Résumé	210
15. Index bibliographique	213



SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

L'ozone : ses conditions de formation et de stabilité.

Vu et approuvé :

Paris, le 19 octobre 1910.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 19 octobre 1910.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

L. LIARD.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS.
46207 Quai des Grands-Augustins, 55.
